

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE A TEORIE TECHNOLOGICKÝCH
POCHODŮ

Studium katalyzátorů pro rozklad oxidů dusíku

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Veronika Drašíková
Vedoucí práce: prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
Konzultant: Ing. Kateřina Pacultová, Ph.D.

2015

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY AND THEORY OF
TECHNOLOGIC PROCESSES

Study of catalysts for nitrogen oxides decomposition

THESIS

Author:	Bc. Veronika Drašíková
Supervisor:	prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
Consultant:	Ing. Kateřina Pacultová, Ph.D.

2015

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Veronika Drašítková**
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 2807T004 Chemické inženýrství
Téma: **Studium katalyzátorů pro rozklad oxidů dusíku**
Study of catalysts for nitrogen oxides decomposition

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše se zaměřením na vhodné typy katalyzátorů a mechanismus probíhajících reakcí
2. Experimentální studium katalytického rozkladu NO a současného rozkladu NO a N₂O

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 473-482.
- [2] N. Imanaka, T. Masui. Advances in direct NO_x decomposition catalysts. *Applied Catalysis A: General* 431-432 (2012) 1-8.
- [3] J. Cheng, X. Wang, Ch. Ma, Z. Hao, Novel Co-Mg-Al-Ti-O catalyst derived from hydrotalcite-like compound for NO storage/decomposition. *Journal of Environmental Sciences* 24(3) (2012) 488-493.
- [4] F. Garin, Mechanism of NO_x decomposition. *Applied Catalysis A. General* 222 (2001) 183-219.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Kateřina Pacultová, Ph.D.

Datum zadání: 28.11.2014

Datum odevzdání: 30.04.2015



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).
- ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.
- ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
 - Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
 - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2014/2015.

Ostrava 4. 11. 2014


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

30.4.2015

Veronika Dostálková

podpis (jméno a příjmení studenta)

ABSTRAKT

Oxid dusnatý patří mezi látky, které významně znečišťují ovzduší. Společně s oxidem dusičitým a dalšími oxidy dusíku je oxid dusnatý zodpovědný za tvorbu kyselých dešťů, smogu či za úbytek stratosférického ozónu.

Z možností, jak snížit koncentraci NO v odpadních plynech, by byl nejvhodnější katalytický rozklad na N₂ a O₂, což jsou složky, které jsou součástí ovzduší. Tento způsob likvidace se ale v současnosti nepoužívá, protože nebyl dosud nalezen katalyzátor, který by byl dostatečně aktivní, stabilní a zejména selektivní při teplotách, které jsou z ekonomického hlediska schůdné.

V této diplomové práci byla studována aktivita, selektivita a stabilita katalyzátorů s obsahem oxidů kobaltu K/Co₄MnAlO_x (AST2 – 100), Cs/ Co₄MnAlO_x (AST3) a Cs/Co₃O₄ (AST4) a pro přímý rozklad NO.

K charakterizaci fyzikálně – chemických vlastností katalyzátorů byla použita rentgenová difrakční analýza a stanovení specifického povrchu katalyzátorů.

Bylo zjištěno, že uvedené vzorky katalyzátorů vykazovaly při katalytickém rozkladu NO v inertu při teplotě 650 °C a zatížení 0,6 g.s.cm⁻³ konverzi NO v rozmezí 7 – 22%, přičemž katalyzátory s obsahem cesia byly méně aktivní ve srovnání s katalyzátorem obsahujícím draslík. Všechny tři sledované katalyzátory byly během experimentů nestabilní, což se projevilo poklesem konverze NO při dlouhodobých experimentech. Příčinou nestability bylo pravděpodobně tékání alkálií a změna měrného povrchu katalyzátorů v důsledku vysokých reakčních teplot.

Selektivita rozkladu NO na N₂ dosáhla 100% v rozmezí teplot 650 až 540 °C v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100. V přítomnosti katalyzátoru AST3 byla selektivita rozkladu NO na N₂ 100% v rozmezí teplot 650 až 550 °C.

V přítomnosti N₂O byly konverze NO při teplotách 650 až 530 °C nižší ve srovnání s rozkladem NO v inertu.

Klíčová slova: oxid dusnatý, katalytický rozklad, alkalické promotory, oxidy kobaltu

ABSTRACT

Nitric oxide is among of the substances that significantly pollute the air. Together with nitrogen dioxide and other nitrogen oxides is nitric oxide responsible for the formation of acid rain, smog, or for decrease of stratospheric ozone.

Most suitable way how to reduce the concentration of NO in the waste gas should be the catalytic decomposition N_2 and O_2 , which are components that are a part of the atmosphere. This method of liquidation is so far not used, because till nowadays has not yet been found a catalyst which is sufficiently active, stable and selective in particular at temperatures that are economically feasible.

In this diploma thesis have been studied activity, selectivity and stability of catalysts containing cobalt oxide K/ Co_4MnAlO_x (AST2 – 100), Cs/ Co_4MnAlO_x (AST3), Cs/ Co_3O_4 (AST4) and Na/ Co_4MnAlO_x for direct decomposition of NO.

To characterize the physically - chemical properties of the catalysts have been used X-ray diffraction and specific surface area of catalysts.

It was found that samples of the catalysts showed low conversion of NO during catalytic decomposition of NO in an inert at a temperature of 650 °C and a load of 0,6 g.s.cm⁻³ the NO conversion in the range of 7 – 22%, while the cesium-containing catalysts were less active in compared with a catalyst which contain potassium. All three catalysts were observed during experiments as unstable, which resulted in a decrease in NO conversion of long-term experiments. The reason of instability was probably alkali volatilization and variation of specific surface area of the catalysts due to high reaction temperatures.

Selectivity of the decomposition of NO to N_2 reached 100% in the temperature range from 650 to 540 °C in the presence of a catalyst AST2 – 100. In the presence of a catalyst AST3 was selectivity decomposition of NO to N_2 100% in the temperature range from 650 to 550 °C. In the presence of N_2O was conversion of NO in the temperatures range 650 to 530 °C lower in the comparison with the decomposition of NO in inert.

Keywords: nitric oxide, catalytic decomposition, alkali promoters, cobalt oxides

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala mé vedoucí diplomové práce prof. Ing. Lucii Obalové Ph.D. za cenné rady a připomínky. Také bych ráda poděkovala své konzultantce Ing. Kateřině Pacultové Ph.D. za všestrannou pomoc při vypracování diplomové práce a za její věnovaný čas.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Žanetě Chromčákové a Ing. Anně Klyushina za pomoc při realizaci experimentů a Ing. Lence Kuboňové za pomoc v oblasti IT.

Práce vznikla za finanční podpory projektů SGS SP 2015/125, TEWEP LO 1208 a GA ČR 14 – 13750S.

OBSAH

ÚVOD	13
1 CÍL PRÁCE	14
2 TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1 Oxidy dusíku	15
2.1.1 Vlastnosti oxidů dusíku	15
2.1.2 Zdroje a metody odstraňování oxidů dusíku	16
2.2 Katalytický rozklad oxidů dusíku – literární rešerše	19
2.2.1 Zeolity	20
2.2.2 Směsné oxidy typu perovskitu	21
2.2.3 Oxidy kovů vzácných zemin	22
2.2.4 Katalyzátory na bázi hydrotalcitu	22
2.2.5 Katalyzátory na bázi oxidu kobaltu	23
2.3 Mechanismus katalytického rozkladu NO_x	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 Příprava katalyzátorů	31
3.1.1 Příprava $\text{K/Co}_4\text{MnAlO}_x$	31
3.1.2 Příprava $\text{Cs/Co}_4\text{MnAlO}_x$	32
3.1.3 Příprava $\text{Cs/Co}_3\text{O}_4$	32
3.1.4 Příprava $\text{Na/Co}_4\text{MnAlO}_x$	33
3.2 Charakterizace fyzikálně – chemických vlastností katalyzátorů	34
3.2.1 Rentgenová difrakční analýza	34
3.2.2 Stanovení specifického povrchu katalyzátorů	34
3.3 Popis experimentálního zařízení pro rozklad NO_x	35
3.3.1 Příprava plynné směsi	35
3.3.2 Reakční část	36
3.3.3 Analytická část	37
3.4 Postup a podmínky měření katalytického rozkladu NO_x	39
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100	44
4.2 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST3	47
4.3 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST4	53

4.4	Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100 měřený na experimentální aparatuře „Gas mix“	54
4.5	Charakterizace katalyzátorů.....	57
4.5.1	Rentgenová difrakční analýza	57
4.5.2	Stanovení specifického povrchu katalyzátorů	59
5	ZÁVĚR.....	60
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	68
	SEZNAM TABULEK	69
	SEZNAM PŘÍLOH	70

ÚVOD

Oxid dusnatý (NO) je jedním z pěti oxidů dusíku. Za normální teploty je to bezbarvý plyn. Kromě toho, že oxid dusnatý, respektive sloučeniny, při jejichž rozkladu se uvolňuje oxid dusnatý, našel uplatnění v lékařství, je oxid dusnatý důležitým meziproduktem při výrobě kyseliny dusičné. Oxid dusnatý se používá také v potravinářství, při výrobě airbagů nebo paliv [1].

Oxid dusnatý je v současné době považován za jednu z hlavních příčin poškozování ozónové vrstvy [1].

Do prostředí se oxid dusnatý dostává přírodními i antropogenními způsoby. Mezi přírodní způsob uvolňování patří biologické procesy v půdách, kde mikroorganismy v rámci svého životního stylu produkují N_2O a N_2 [2].

Mezi největší antropogenní zdroj patří výfukové plyny z motorových vozidel a spalování paliv. Dalším zdrojem antropogenního původu jsou veškeré chemické procesy, kde jsou přítomny tyto oxidy a může dojít k jejich úniku. V odpadních plynech se NO vyskytuje často společně s oxidem dusičitým (NO_2) a používá se pro ně značení NO_x [2].

Emise oxidů dusíku NO_x se snižují jednak *primárními metodami*, které spočívají v minimalizaci tvorby NO_x a *sekundárními metodami*, které odstraňují již vzniklý NO_x . Nejvíce používané sekundární metody jsou selektivní nekatalytická redukce (SNCR) a selektivní katalytická redukce (SCR) [3;4].

Selektivní nekatalytická redukce se provozuje bez katalyzátoru a používá redukční činidla (amoniak, čpavková voda, močovina) v závislosti na teplotě [3].

Selektivní katalytická redukce patří k nejrozšířenější metodě pro redukci oxidů dusíku v odpadních plynech z velkých spalovacích zařízení a výroben HNO_3 . Jako redukční činidlo se používá amoniak NH_3 [4].

Nevýhodou SCR i SNCR je nutnost použít redukční činidlo, které se může nezreagované vyskytovat v odpadním plynu [4].

Nejjednodušším způsobem likvidace oxidu dusnatého by byl rozklad na O_2 a N_2 za přítomnosti vhodného katalyzátoru. Tento nejjednodušší způsob likvidace se doposud nepoužívá, protože je k tomu třeba vysokých teplot, což je energeticky i finančně velmi náročné [5].

1 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je na základě provedených laboratorních experimentů katalytického rozkladu NO zjistit aktivitu, selektivitu a stabilitu katalyzátorů s obsahem oxidů kobaltu.

Ke katalytickému rozkladu NO budou použity průmyslově vyrobené katalyzátory K/Co₄MnAlO_x (AST2 – 100), Cs/ Co₄MnAlO_x (AST3), Cs/Co₃O₄ (AST4) a laboratorně připravený Na/ Co₄MnAlO_x.

K charakterizaci fyzikálně – chemických vlastností katalyzátorů bude použita rentgenová difrakční analýza a stanovení specifického povrchu katalyzátorů.

Pro posouzení katalytických účinků budou experimenty katalytického rozkladu NO provedeny v inertním plynu a dále v přítomnosti N₂O v inertním plynu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxidy dusíku

Mluvíme-li o oxidech dusíku označovaných NO_x , máme na mysli oxid dusnatý (NO , bezbarvý plyn bez zápachu) a oxid dusičitý (NO_2 , červenohnědý plyn štiplavého zápachu). Další oxidy dusíku jsou oxid dusný (N_2O), oxid dusitý (N_2O_3), tetraoxid dusíku (N_2O_4) a oxid dusičitý (N_2O_5). Další oxidy se vyskytují v menších množstvích a nepředstavují riziko ohrožení [2].

2.1.1 Vlastnosti oxidů dusíku

Oxid dusnatý (NO) je jedním z pěti oxidů dusíku, který je za normální teploty bezbarvý, paramagnetický plyn (forma magnetismu, která se objevuje v přítomnosti vnějšího magnetického pole), pro člověka jedovatý a za přítomnosti vlhkosti i leptavý. Jeho molární hmotnost činí $30,006 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a jeho hustota je $1,269 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při teplotě -150°C , což je jeho teplota varu [1].

Zajímavostí je, že má poměrně významnou biologickou roli v organismu. Působením na hladké svalstvo cév způsobuje tzv. vazodilataci, což je rozšiřování cév. Díky tomu krev lépe proudí k životu důležitým orgánům. Dále způsobuje erekci a uvolňování svalstva v trávicí soustavě. Toto uvolnění hraje důležitou roli ve schopnosti střev posouvat potravu [1].

Tvorba oxidu dusnatého probíhá v samotné centrální nervové soustavě, kde hraje jistou roli ve vzniku paměti a napomáhá v učení. Oxid dusnatý se v těle vyrábí prostřednictvím syntáz oxidu dusnatého, tedy NO syntáz (NOS) [1].

Oxid dusnatý napomáhá vyživovat a chránit téměř každou buňku v lidském těle. Příznivě pak působí při léčbě různých poranění a v boji proti bolesti, zánětům či zažívacím problémům [6].

Oxid dusičitý (NO_2) je v plynném stavu červenohnědý, agresivní, prudce jedovatý plyn. V kapalném stavu je to žlutohnědá látka, která tuhne na bezbarvé krystalky. Změna barvy při skupenských přechodech souvisí s rovnováhou mezi dimerní formou (N_2O_4) a monomerní formou (NO_2) [6].

Oxid dusičitý (NO_2) je společně s oxidy síry součástí tzv. kyselých dešťů, které působí negativně na vegetaci, stavby a okyselují vodní plochy a toky. Důvodem je fakt, že oxidy dusíku (NO_x) přecházejí v ovzduší na kyselinu dusičnou, která reaguje s prachovými částicemi a s oxidy hořčíku či vápníku za vzniku tuhých částic. Tyto tuhé částice jsou

z atmosféry odstraňovány sedimentací a vymýváním srážkovou činností. Je důležité zmínit, že množství dusíku, které se do půd dostává atmosférickou depozicí již není zanedbatelné ve srovnání s množstvím pocházejícím z průmyslových hnojiv [2].

Oxid dusný (N_2O) je za normálních podmínek bezbarvý nehořlavý plyn (teplota varu $-88\text{ }^\circ\text{C}$) s příjemnou, mírně nasládlou vůní. Je běžně známý pod názvem „rajský plyn“, vzhledem k jeho působení při inhalaci vedoucímu k radostné náladě a případně ke spontánnímu smíchu exponovaných osob. Hmotností je srovnatelný se vzduchem (jeho hustota je $1,25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ oproti $1,29\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vzduchu při $101,325\text{ kPa}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$) [7].

Oxid dusný je využíván v potravinářském průmyslu, kde se používá jako hnací plyn ve sprejích (například u šlehaček) a jako inertní atmosféra například ve „snack“ výrobcích (chipsy apod.). Oxid dusný se používá i jako oxidovadlo. Konkrétně se toto využití týká například raketových motorů nebo speciálních přístrojů (atomové absorpční spektrometry pracující s plamenem acetylén - oxid dusný). Oxidačních vlastností se využívá i v závodních spalovacích motorech, kde vstřikování oxidu dusného podstatně zvyšuje výkon [7].

Oxidy dusíku negativně působí na zdraví člověka jen ve vyšších koncentracích. Zdraví lidé snesou bez následků krátkodobé zvýšení koncentrace až na $2000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Tato vysoká koncentrace je riziková zejména pro děti a lidi trpící astmatem, proto byl limit pro krátkodobou koncentraci stanoven na $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Vdechování vysokých koncentrací vede k závažným zdravotním potížím a může vyvolat i smrt. Oxidy dusíku, zejména NO_2 , se váží na krevní barvivo a zhoršují přenos kyslíku z plic do tkání [2;8].

2.1.2 Zdroje a metody odstraňování oxidů dusíku

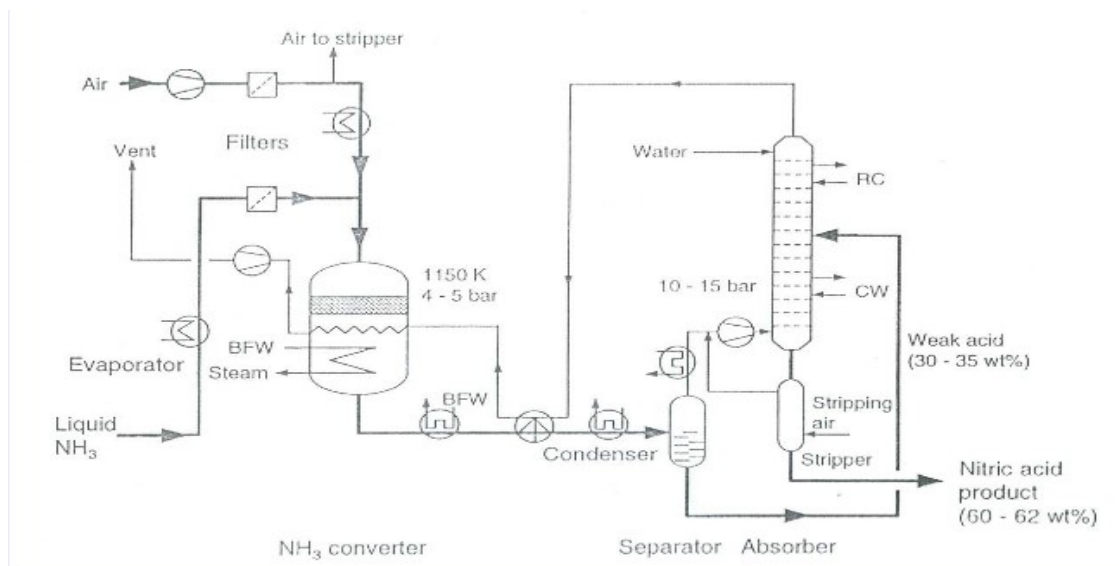
Mnohaletý výzkum ukázal, že poškozování ovzduší je složitý mechanismus a vedle oxidů síry působí negativně i oxidy dusíku. Oxidy dusíku NO_x vznikají při spalování fosilních paliv oxidací dusíku chemicky vázaného v palivu a molekulárního dusíku obsaženého ve vzduchu, který se účastní spalovacího procesu. Emise oxidů dusíku mají rostoucí charakter [2].

Obvyklá koncentrace NO ve spalinách se pohybuje od $600 - 1200\text{ ppm}$. Oxid dusnatý NO se společně s oxidem dusičitým NO_2 dostává do ovzduší, a to buď ze spalovacích procesů nebo při výrobě kyseliny dusičné HNO_3 , o které se zmíníme později [9].

Primárním zdrojem antropogenního původu, i přes využívání katalyzátorů, jsou **motorová vozidla**. Při spalování ušlechtilých paliv v motorových vozidlech se dosáhne vysoké teploty hoření a tím dochází k oxidaci vzdušného dusíku N_2 na NO_x [2].

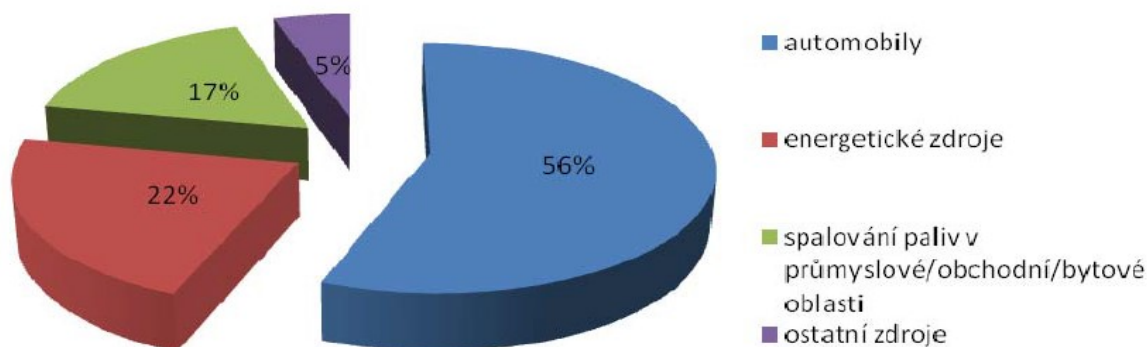
Mezi další zdroje antropogenního původu je nutné zařadit veškeré **chemické procesy**, kde jsou tyto oxidy přítomny a může dojít k jejich úniku. Oxidů dusíku, konkrétně NO_2 , je využíváno jako meziproduktu ve výrobě HNO_3 [2].

Výroba HNO_3 (obrázek 1) je založena na Ostwaldově procesu, který zahrnuje katalytické spalování vzduchoamoniakové směsi na NO , oxidaci NO na NO_2 a absorpci NO_2 ve vodě za vzniku HNO_3 . Neselektivní oxidací NH_3 vzniká dusík a oxid dusný (N_2O) při vysokoteplotní oxidaci amoniaku na Pt - Rh sítích, kdy výtěžek NO je 95 až 97%. Koncentrace NO_x a N_2O v exhalátech se pro oba oxidy dusíku pohybují v rozmezích 1000 až 3000 ppm [10;11].



Obrázek 1: Schéma výroby kyseliny dusičné [11]

Dalším zdrojem emisí jsou **přírodní zdroje** (biologické procesy v půdách), kde mikroorganismy v rámci svého životního cyklu produkují oxid dusný (N_2O) a dusík (N_2) [2]. Na obrázku 2 je znázorněno rozdělení zdrojů oxidů dusíku v procentech [12].



Obrázek 2: Rozdělení zdrojů NO_x [12]

Metody snižování emisí NO_x dělíme do dvou základních kategorií [3,4]:

1. *Primární metody* využívají znalostí o vzniku NO_x. Tato metoda vede k řízení spalovacího procesu zajišťující minimalizaci tvorby NO_x. Tato opatření směřují k úpravě provozu nebo projektových parametrů spalovacích zařízení způsobem, aby se tvorba oxidů dusíku snížila.
2. *Sekundární metody* odstraňují již vzniklý NO_x. Existuje několik typů metod (třícestný katalyzátor TWC, selektivní NO_x recirkulace SNR, skladování a redukce NO_x), ale nejvíce používané jsou selektivní nekatalytická redukce (SNCR) a selektivní katalytická redukce (SCR). Tyto metody jsou na bázi injektáže amoniaku, čpavkové vody, močoviny nebo další sloučenin, které reagují s NO_x ve spalinách a redukují je na molekulární dusík.

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) snižuje již vytvořené oxidy dusíku ve spalinách spalovací jednotky. Provozuje se bez katalyzátoru při 850-1100 °C. Toto teplotní rozmezí je závislé na použitém reakčním činidle (amoniak, čpavková voda, močovina) [3].

V dnešní době se používají tyto druhy SNCR [3]:

- DeNO_x – používá se vodný roztok hydroxidu amonného (NH₄OH)
- NO_xOUT – používá se močovina (NH₂CONH₂)
- RAPRENO_x – používá se kyselina kyanurová ((HOCN)₃)

Účinnost SNCR bývá okolo 50-65% [3].

Selektivní katalytická redukce (SCR) je nejrozšířenější metodou k redukci oxidů dusíku ve výstupních plynech z velkých spalovacích zařízení a výroben HNO_3 . Díky přítomnosti katalyzátorů se dosahuje metodou SCR při nízkých teplotách vyšší stupeň konverze NO_x (80% - 90%). Záleží, jaké katalyzátory použijeme, abychom dosáhli vysoké konverze i při nižší teplotě. Jako redukční činidlo se používá NH_3 . Schématické znázornění SCR je zobrazeno na obrázku 3 [4;13].

Selektivní katalytickou redukci je možné realizovat pomocí [4]:

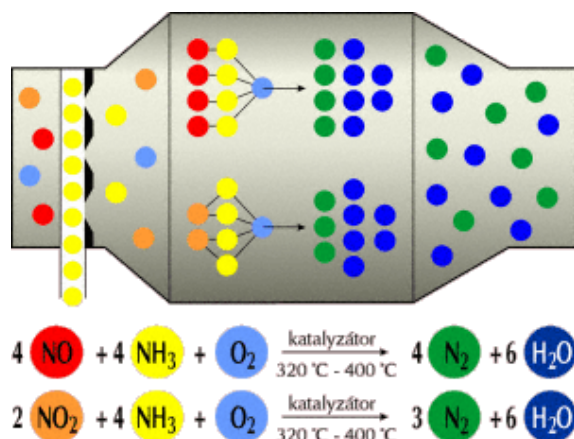
- Katalyzátorů na bázi kovových aktivních složek
- Katalyzátorů na bázi zeolitů (vysoce porézní, krystalické, přírodní nebo syntetické)
- Katalyzátorů, kterými jsou uhlíkové materiály

Nevýhoda SCR se týká úniku amoniaku. K úniku dochází následkem neúplné reakce NH_3 s NO_x , když společně se spalinami opouští reaktor i malé množství amoniaku [4].

Další nevýhodou je, že katalytický způsob čištění spalin od NO_x je výrazně dražší než způsob nekatalytický [4].

Výhody SCR jsou následovné [4]:

- konverze NO_x nevytvářejí žádné vedlejší složky znečištění,
- emise NO_x se mohou snížit o 90% a více.



Obrázek 3: Princip metody selektivní katalytické redukce NO_x [13]

2.2 Katalytický rozklad oxidů dusíku – literární řešerše

Na rozdíl od výše uvedených způsobů (NSCR, SCR), přímý katalytický rozklad NO_x je považován za žádoucí způsob rozkladu, protože k němu nemusíme přidávat žádné redukční činidla, jako je například amoniak nebo močovina. V tomto procesu se NO_x rozloží ideálně na N_2 a O_2 , což jsou prvky neškodné pro atmosféru. Přímý rozklad NO_x nabízí značné výhody

z hlediska enviromentálního, ale zatím se nenašel katalyzátor, který by byl výhodný i ze stránky ekonomické [14].

V roce 1920 se zkoumal přímý rozklad NO na povrchu platiny. Reakce probíhala při teplotě vyšší než 800°C. Výzkum přímého rozkladu NO na platině nedopadl příznivě, protože aktivita katalyzátoru byla příliš nízká a z tohoto důvodu se katalyzátor stal nevhodným [1].

V roce 1990 bylo zjištěno, že iontově vyměňené zeolity (Cu-ZSM-5), oxidy typu perovskitu, Ag/Co₃O₄ a Pd/MgAl₂O₄ mají vysokou katalytickou aktivitu při rozkladu NO_x. Právě od této doby se výrazně zvýšila výzkumná činnost přímého rozkladu NO [1].

NO vzniká při zvýšené teplotě z N₂ a O₂ (R1). Při teplotě nižší než 1000°C se rovnováha reakce posouvá směrem doprava a NO se rozkládá na dusík a kyslík jak je popsáno v rovnici (R1) [14].



Existují důvody, proč nebyly účinné katalyzátory identifikovány. Vazebná energie NO je vysoká, a proto není snadné vazbu NO rozštěpit. Při rozkladu NO se vytvoří kyslík, který zůstává adsorbovaný na povrchu katalyzátoru a inhibuje reakci. V důsledku toho je třeba, aby se navrhl takový katalytický systém, který bude adsorbovaný kyslík snadno desorbovat, a tím se obnoví volná katalytická místa na jeho povrchu [14].

Dalším důležitým faktorem pro zvýšení katalytické aktivity je zásaditost katalyzátoru. Právě podle zásaditosti se určí, zda bude katalyzátor aktivní či nikoliv. Ve skutečnosti většina katalyzátorů, jako je například Cu-ZSM-5, obsahuje ve své mřížce kovy alkalických zemin nebo alkalické kovy. Existuje i výjimka, jako je katalyzátor obsahující baryum. Tento katalyzátor má vysokou katalytickou aktivitu při rozkladu NO, kterou můžeme srovnat s aktivitou u třicetného katalyzátoru TWC [14].

Dalším závažným problémem je adsorpce CO₂ na povrchu katalyzátoru. Je třeba navrhnout katalyzátor, který není ovlivněn přítomností CO₂ a O₂. Přítomnost těchto dvou složek, CO₂ a O₂, zapříčiní nevratnou deaktivaci katalyzátoru a katalyzátor se stane pro rozklad nepoužitelný [14].

2.2.1 Zeolity

Zeolit je obecný termín pro krystalické a porézní aluminosilikáty. Krystalická struktura poskytuje přesně uspořádaný systém vnitřních kanálků a vysokou kapacitu iontové výměny. Ionty mědi v zeolitu existují jako Cu²⁺ a Cu⁺ [15].

Cu-ZSM-5 zeolit je možno získat katexovou reakcí Cu^{2+} s ionty Na^+ , které jsou původně začleněny do tohoto typu zeolitu. Aktivita při rozkladu NO závisí na iontové výměně poměru. Poměr se vypočítá na základě předpokladu, že dva Na^+ ionty jsou vyměněné za každý ion Cu^+ [14].

Cu-ZSM-5 zeolit vykazuje největší katalytickou aktivitu při teplotě v rozsahu 400-500 °C. Je třeba poznamenat, že výtěžky N_2 a O_2 nejsou stechiometrické, protože molekuly O_2 vytvořené při rozkladu NO reagují se zbytkovým NO za vzniku NO_2 a nedochází tak ke snížení NO_x [8]. Cu-ZSM-5 zeolit má poměrně vysokou aktivitu i v přítomnosti CO_2 , čímž se liší od jiných katalyzátorů. Je však velmi citlivý na páry kyseliny sírové. Pokud se katalyzátor zeolitu zahřeje nad 600°C, některé z hliníkových iontů migrují a tvoří na povrchu katalyzátoru oxid hlinitý. Tím se katalyzátor nevratně deaktivuje [14].

Katalyzátor Cu-ZSM-5 byl kalcinován proudem vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 10 hodin. Navážka katalyzátoru činila 0,5 g a katalyzátor byl umístěn do reaktoru. Nastavil se průtok 1% NO s He a při daném zatížení bylo dosaženo konverze 19% při 600 °C [16].

2.2.2 Směsné oxidy typu perovskitu

Kromě již zmíněných zeolitů se pro přímý rozklad NO testovaly i směsné oxidy typu perovskitu. Tyto oxidy mají při teplotách 500-850 °C vysokou katalytickou aktivitu. Při takto vysokých teplotách se mohou směsné oxidy typu perovskitu udržovat delší dobu a jejich katalytická aktivita neklesá [14].

Katalyzátory typu perovskitu vykazují vysoké výtěžky N_2 , ale nesmí být při rozkladu NO přítomen kyslík ani oxid uhličitý. V přítomnosti O_2 a CO_2 je katalyzátor silně inhibován [8].

Výtěžek N_2 pozorovaný při rozkladu NO na katalyzátoru $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ má nejvyšší aktivitu mezi oxidy, která činí až 80% při teplotě 850 °C. Takto vysokého výtěžku se dosáhlo jen díky tomu, že nebyl přítomen O_2 ani CO_2 . Jakmile je přítomen O_2 , aktivita se rázem sníží o 20% [14].

Na rozdíl od katalyzátoru $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ je katalyzátor $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ pro přímý rozklad NO v přítomnosti CO_2 inhibován a vytvářejí se uhličitany. Katalyzátor $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ je podobný s katalyzátorem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$. I přes podobné vlastnosti se katalyzátor $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ musí po inhibici zahřát nad 750 °C, aby se uhličitany rozložily. Po odstranění uhličitánů se katalyzátor $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ znovu stává aktivním [14].

Závěrem lze říct, že pro katalytický rozklad NO je nejvhodnější katalyzátor $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$, který se v přítomnosti CO_2 nedeaktivuje [14].

2.2.3 Oxidy kovů vzácných zemin

Ve snaze získat nové katalyzátory pro přímý rozklad NO se vědci zaměřili na vzácné zeminy seskvioxidů. Je známo, že existují vzácné zeminy seskvioxidů, a to typu A-(hexagonální), typu B-(jednoklonná) a typu C-(krychlová) [14].

Struktura typu C má větší prostor pro rozklad NO. Mezi jednoduché C typy oxidů vzácných zemin patří Sm_2O_3 , který má vysokou aktivitu pro přímý rozklad NO. Oxid Y_2O_3 , který také patří do typu C, má katalytickou aktivitu mnohem vyšší než Sm_2O_3 [14].

Oxidy typu C mají vysokou aktivitu při teplotě nad 600 °C. Tento typ oxidů obsahuje ve své struktuře velký počet volných míst, což zvyšuje pravděpodobnost adsorpce NO. Z tohoto důvodu je typ C ideální pro rozvoj nového katalyzátoru pro přímý rozklad NO_x [14].

Přidáním alkalických kovů a kovů alkalických zemin do struktury katalyzátoru se zvyší aktivita katalyzátoru. Mezi nejúčinnější kov z oblasti alkalických zemin, který zvyšuje katalytickou aktivitu, patří baryum (Ba) [14].

U kombinace CeO_2 a kovů alkalických zemin bylo zjištěno, že takto vytvořený katalyzátor má vysokou katalytickou aktivitu pro přímý rozklad NO. Nejvyšší konverze při rozkladu NO vykazoval katalyzátor BaO/Ce-Mn s Mn/(Ce+Mn). Při navážce katalyzátoru 0,5 g a průtoku 3000 ppm NO v He se dosáhlo konverze 70% při teplotě 800 °C [14].

2.2.4 Katalyzátory na bázi hydrotalcitu

Sloučeniny typu hydrotalcitu jsou široce používány jako prekurzory směsných oxidů pro různé katalytické reakce. Obecný chemický vzorec hydrotalcitů je

$[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{X+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. M^{II} a M^{III} představují dvojmocné a trojmocné kationty kovů. A^{n-} představuje hydratovaný anion. Hydrotalcity a odvozené oxidy vykazují acidobazické a redox vlastnosti [17].

Termický rozklad hydrotalcitů a vznik příslušných směsných oxidů byl studován použitím rentgenové práškové difrakce a termické analýzy. Termický rozklad vrstevnatých podvojných hydroxidů (hydrotalcit) začíná jejich částečnou dehydratací doprovázenou redukcí mřížkového parametru. Teplota dehydratace se snižuje se vzrůstajícím obsahem Mn s molárním poměrem Co:Mn:Al = 4:1;5:0;5. Následujícím krokem je dokonalý rozklad vrstevnaté struktury na nanokrystalický spinel, kompletní dehydratace a konečná dekarbonizace fáze směsného oxidu [17].

Po přezkoumání se jako vhodný katalyzátor z řady kalcinovaných hydrotalcitů ukázal směsný oxid Co-Mg-Al , který má vynikající aktivitu při rozkladu NO . Přesto zůstává velký problém při rozkladu NO , a to deaktivace katalyzátoru díky SO_2 [17].

Je známo, že oxid titaničitý (TiO_2) je odolnější vůči síře a stabilita síranů je na povrchu TiO_2 mnohem nižší než u jiných oxidů. Právě proto se TiO_2 přidává do sloučenin typu hydrotalcitu. Hydrotalcity obsahující TiO_2 jsou odolné vůči síře a tím pádem mohou dosahovat větší katalytické aktivity [17].

Po tomto zjištění *Cheng a spol.* [17] navrhli z hydrotalcitu katalyzátor obsahující oxid s vysokou aktivitou a s vysokou odolností vůči SO_2 . Navrhli a připravili Co-Mg/Al-Ti-O (CMATO) směsný oxid, na kterém zkoumali jeho katalytickou aktivitu při rozkladu NO [17]. Průběh adsorpce NO na katalyzátoru Co-Mg/Al-O (CMAO) a Co-Mg/Al-Ti-O (CMATO) byl zkoumán při $300\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledný průtok NO_x na výstupu byl téměř nulový. Celkový čas zachycení NO_x přes katalyzátor CMATO byl mnohem menší než přes katalyzátor CMAO a výsledná koncentrace NO_x byla o polovinu nižší než u katalyzátoru CMAO [17].

Garin [9] zjistil, že celková koncentrace NO a NO_2 je ve výstupním plynu vždy nižší než vstupní koncentrace během adsorpce. To znamená, že velká část NO byla přeměněna do jiných forem dusíku, jako je například N_2 a N_2O . Je třeba si uvědomit, že katalyzátor CMATO, který ve své struktuře obsahuje oxid titaničitý, ukázal relativně nízkou schopnost ukládání NO_x . Proto se navrhuje, aby se začleněním Ti do katalyzátoru CMAO stabilizoval adsorbovaný NO_x na povrchu katalyzátoru [9;17].

2.2.5 Katalyzátory na bázi oxidu kobaltu

Oxid kobaltu (Co_3O_4) je jedním z neaktivnějších oxidů kovů pro přímý rozklad NO . Vysoká aktivita tohoto oxidu je způsobena relativně nízkým reakčním teplem při vypařování kyslíku O_2 . To znamená, že vazba Co-O je relativně slabá, což umožňuje snadnou desorpci kyslíku [18].

Hamada a spol. [19] uvádějí, že aktivita Co_3O_4 může být zvýšena přidáním stříbra (Ag), které podporuje desorpci kyslíku [19].

Park a spol. [20] studovali rozklad NO na katalyzátoru Co_3O_4 , který se připravil srážením za použití srážecího činidla s obsahem sodíku, a zjistil, že účinnost Co_3O_4 silně závisí na koncentraci zbytkového Na [20].

Během výzkumu se zjistilo, že katalyzátor je bez přidání alkalických kovů zcela neaktivní. To naznačuje, že alkalický kov vytváří aktivní místa [18].

Aktivita katalyzátoru Co_3O_4 může být zvýšena přidáním Ag. Nicméně $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ nevykazuje takovou aktivitu při rozkladu NO, jakou bychom si přáli. To je pravděpodobně proto, že katalyzátor $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ byl připraven za pomoci srážecího činidla $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Pokud je jako srážecí činidlo použit amoniak, močovina, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a $(\text{COOH})_2$, výsledný katalyzátor Co_3O_4 vykazuje malou katalytickou aktivitu [18].

Shrnutí nejlepších dosažených výsledků z hlediska dosažené konverze NO je uvedené v tabulce 1. Podle uvedených údajů, které jsou zjištěné z článků, patří mezi nejaktivnější katalyzátor pro rozklad NO $\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. U tohoto katalyzátoru byla dosažena 100% konverze za podmínek, kdy bylo zatížení (prostorová rychlost) $W/F = 1,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$ [21].

Konverze 100% byla měřena po dobu 30 hodin. Později se však ukázalo, že při rozkladu NO se NO dlouho sorboval a po čase delším jak 30 hodin začala aktivita katalyzátoru silně klesat. Po tomto zjištění se katalyzátor $\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nestává nejaktivnějším pro katalytický rozklad NO. Nejaktivnějším katalyzátorem pro rozklad NO můžeme označit katalyzátor Co_3O_4 , jehož promotorem jsou alkalické kovy.

V tabulce 1 jsou zmíněny i teploty kalcinací katalyzátorů. Je to z toho důvodu, že teplota a doba kalcinace může ovlivnit výsledky katalytického rozkladu NO. Zajímavé také je, že někteří autoři vzorek katalyzátoru kalcinují při nižší teplotě než je teplota reakce.

Tabulka 1: Shrnutí nejlepších publikovaných výsledků katalytického rozkladu NO

Autor	Katalyzátor	Navážka	Průtok	Teplota kalcinace	Teplota reakce	Konverze NO	Zatížení W/F (g.s.cm⁻³)
<i>DOI</i> [22]	Ba-La ₂ O ₃	0,5 g	30 ml/min	900°C/5h/vzd.	800°C	30%	1
<i>IWAKUNI</i> [23]	BaMnO ₃	1 g	20 ml/min	1000°C/6h/vzd.	850K	30%	3
<i>SASAKI</i> [24]	Cu-ZSM-5	1 g	62 ml/min	-	300-600°C	7% při 600°C	1
<i>PARK</i> [20]	Na/Co ₃ O ₄	1 g	30 ml/min	575°C	550°C	53%	2
<i>YAO</i> [21]	Co ₄ N/γ-Al ₂ O ₃	0,4 g	20 ml/min	500°C/2h	600°C	100%	1,2
<i>HANEDA</i> [18]	Co ₃ O ₄ s alkalickými kovy	0,25 g	30 ml/min	600°C/5h/vzd.	450-700K	61%	0,5
<i>YOKOMICHI</i> [16]	Cu/ZSM-5, Ca-Cu/ZSM-5	0,5 g	-	500°C/10h/vzd.	300-600°C	19%, 30% při 600°C	0,5
<i>OLIVEIRA</i> [25]	PdMOR, CuMOR	-	72,5 ml/min	300°C/2h	350-500K	39%/80 min, 39%/145min	-

V tabulce 2 je uvedeno složení vstupních směsí, které byly použity pro katalytický rozklad NO v publikovaných pracích uvedených v tabulce 1.

Během katalytického rozkladu NO, jehož výsledky konverzí jsou shrnuty v tabulce 1, nikdo ze zmíněných autorů nestudoval katalytický rozklad NO v přítomnosti N₂O a O₂. Z toho vyplývá, že je nutné experimenty provádět v podmínkách, které se blíží reálným odpadním plynům.

Tabulka 2: Složení vstupních směsí při experimentech katalytického rozkladu NO publikovaných v literatuře

Autor	Složení vstupních směsí
<i>DOI</i> [22]	1000 ppm NO/N ₂
<i>IWAKUNI</i> [23]	1000 ppm H ₂ /He + 1000 ppm NO/He
<i>SASAKI</i> [24]	525 – 20000 ppm NO/N ₂
<i>PARK</i> [20]	neuvedeno
<i>YAO</i> [21]	1000 ppm NO/He
<i>HANEDA</i> [18]	1000 ppm NO/N ₂
<i>YOKOMICHI</i> [16]	1000 ppm NO/He
<i>OLIVEIRA</i> [25]	500 ppm NO/Ar

2.3 Mechanismus katalytického rozkladu NO_x

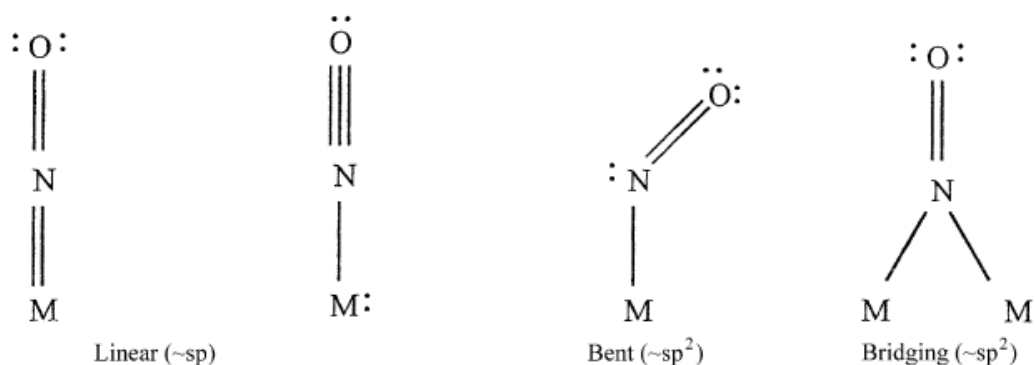
V posledních letech bylo vynaloženo značné úsilí na rozšíření dostupných technologií pro omezení emisí znečišťujících látek. Metody katalytického snižování NO_x se liší podle technologie. Záleží, zda se jedná o oxidy dusíku ze zdroje stacionárního nebo ze zdroje mobilního. Tyto technologie se začaly vyvíjet v 80. letech 20. století a v dnešní době se vyvíjejí technologie, které se snaží dodržovat nové, přísnější emisní limity [19].

Oxid dusnatý je nejjednodušší tepelně stabilní molekula, která je však termodynamicky nestálá. NO se rozkládá při zvýšených teplotách (1100-1200 °C), a to na dusík N₂ a kyslík O₂. I když je tato molekula termodynamicky nestálá, kinetická studie ukázala, že aktivační energie pro homogenní rozklad NO je vysoká (335 kJ.mol⁻¹) [9].

Ve své literární rešerši se zabývám mechanismy rozkladu na oxidických katalyzátorech. Kromě zkoumání vhodných katalyzátorů pro rozklad NO byly důkladně provedeny studie reakčních mechanismů tohoto rozkladu [18].

Oxid dusnatý je molekula, která se může adsorbovat disociativně nebo molekulárně. Záleží však na vlastnostech kovu a na podmínkách adsorpce. V mnoha případech je adsorpce nevratná. Molekula NO je považována za jeden, dva nebo tři donory elektronů, ale také je považována za akceptor elektronů. Na obrázku 4 je vidět schématické znázornění vazby NO s kovem obecně (značí se M). Můžeme si všimnout, že ohýbáním přejde elektronový pár

z kovu na atom dusíku, a tak se vytvoří volné koordinační místo. Právě toto volné koordinační místo může být významným faktorem při katalytické aktivitě [9].



Obrázek 4: Schématické znázornění vazby NO s kovem [9]

Na obrázku 4 je schématicky znázorněno, jak při štěpení na sebe naváže atom dusíku elektronový pár z kovu (značeno M), a tím se vytvoří na atomu dusíku volné koordinační místo. Volné koordinační místo může mít významný vliv na katalytickou aktivitu. Lineární molekula NO je považována za dárce 3 elektronů. Předposlední schématické zobrazení „bent“ molekuly NO nám říká, že je tato molekula donorem $1e^-$ [9].

Existují různé formy dusíku, které vzniknou při adsorpci NO na oxidických katalyzátorech. Mezi tyto formy patří dusičnany ($M - NO_3$), dusitany ($M - NO_2$) nebo NO^+ . Pro zjednodušení jsou všechny reakce rozkladu NO_x za pomoci oxidických katalyzátorů rozepsány na obrázku 5 [26].

U kroku 1 na obrázku 5 vidíme, jak je plynný NO nejprve adsorbován. Poté je v druhém kroku adsorbovaný NO oxidován na dusitan ($M - NO_2$) (krok 2) a následně na dusičnan ($M - NO_3$) (krok 3). Vytvořený dusičnan může být rozložen na NO_2 (krok 4), který se následně dostává do ovzduší [26].

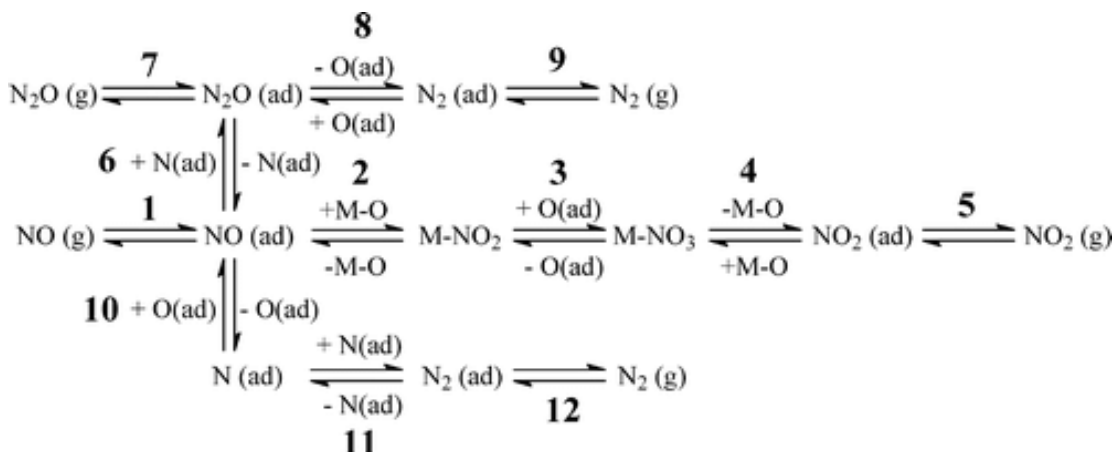
Mezi další formy dusíku patří N_2O , který se vytvoří z adsorbovaného NO (krok 6). Adsorbovaný N_2O se také může vytvořit adsorpcí plynného N_2O (krok 7), stejně jako u NO (krok 1). Vytvořený N_2O může být rozložen na plynný dusík (krok 8 a 9) [26].

Další nejpravděpodobnější krok je krok 10, kdy je adsorbovaný NO přeměněn na adsorbovanou molekulu N. Z této molekuly je následně vytvořen adsorbovaný dusík N_2 (krok 11) a z něj plynný dusík N_2 (krok 12) [26].

Z výše uvedených kroků lze za žádoucí cestu rozkladu NO_x zmínit rozklad N_2O (krok 7;8) až na plynný N_2 (krok 9), který je součástí atmosféry. Další žádoucí cestou je rozklad NO

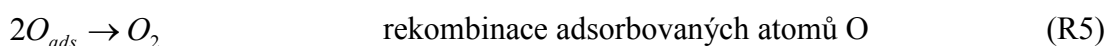
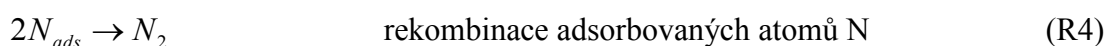
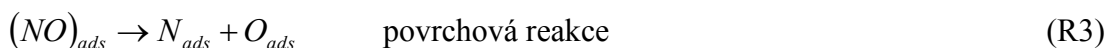
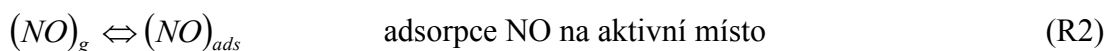
(krok 1) na N₂O (krok 6;8) a následně na plynný N₂ (krok 9). Také rozklad NO přes kroky 10 až 12 je žádoucí [26].

Již zmíněné žádoucí kroky se mohou stát nežádoucími, a to průběhem reakce zprava doleva. Adsorbovaný N₂ se za přítomnosti O₂ přemění na N₂O a NO. Další nežádoucí cestou je adsorpce kyslíku na NO (krok 1) až na formu NO₂ (krok 2;3;4;5) [26].



Obrázek 5: Schéma rozkladu NO_x na oxidických katalyzátorech [26]

Mechanismus rozkladu NO na N₂ a O₂ můžeme rozepsat do čtyř hlavních kroků (R2, R3, R4, R5) [9]:



U reakce R5 můžeme říct, že probíhá při mnohem vyšších teplotách (1000 K), než při kterých se obvykle provádí katalytický rozklad NO. Zdánlivě jednoduchý mechanismus však skrývá několik komplikací, které ještě nejsou zcela vyřešeny [9].

Aryafar a Zaera [27] zjistili, že pomalá difúze atomu dusíku na povrch je komplikovaná a ukázali na skutečnost, kdy se přítomností kyslíku mění rychlost adsorpce dusíku na povrchu (R6). V mnoha případech přítomnost kyslíku vytvoří na povrchu katalyzátoru film, který zabrání adsorpci dusíku a tím se stane katalyzátor neaktivní (R6) [9;27].



Při katalytickém rozkladu NO je detekce NO na výstupu tak složitá, že tato problematika byla studována i z hlediska analytického. Tímto analytickým problémem při rozkladu NO se

zabýval už v roce 1973 *Amirnazmi a spol.* [28]. Je zdůrazněných pár kroků, které jsou aktuální dodnes, co se týká chromatografické analýzy NO, N₂ a O₂. Mezi tyto kroky patří [9]:

- oxidace NO v porézní pevné fázi (molekulové síto),
- disproportionace NO v přítomnosti O₂ na molekulovém sítu za vzniku NO₂ a N₂O,
- reakce NO a O₂ v plynné fázi za vzniku NO₂.

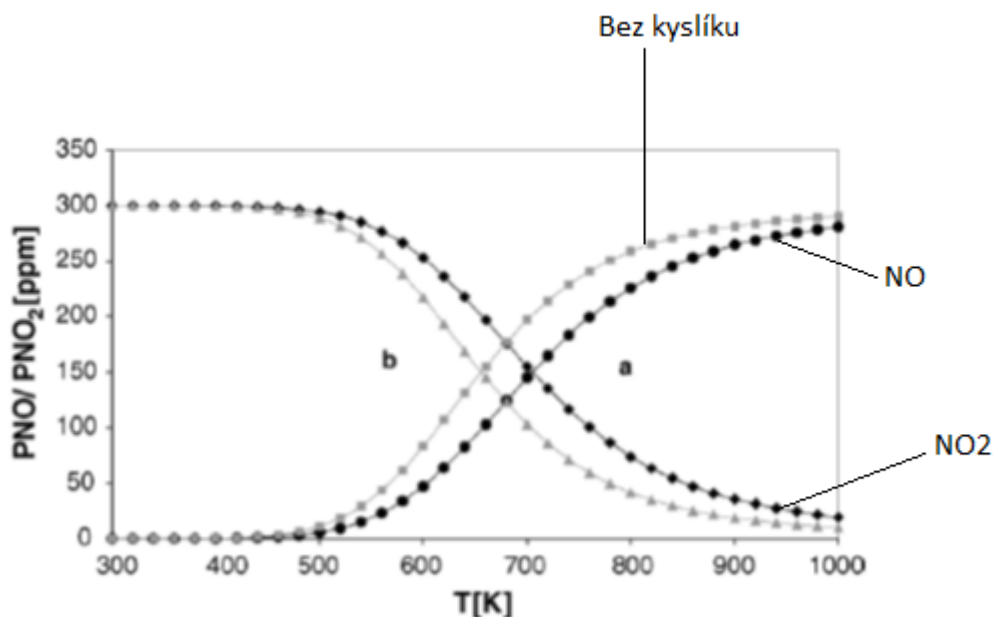
Poslední reakce vzniku NO₂, u zmíněných kroků chromatografické analýzy, se uplatňuje při katalytickém rozkladu NO. Při zkoumání katalytického rozkladu NO se zjistilo, že při nižších teplotách reaguje NO s kyslíkem a rovnováha vzniku NO₂ je dána reakcí (R7), jejíž změna standardní reakční enthalpie je $\Delta H_{298}^0 = -113 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [29]:



Při vysokých teplotách, při kterých vzniká NO, je reakce posunutá doleva, ale jelikož reakce probíhá při nižších teplotách, je rovnováha posunutá doprava a dochází k vysoké konverzi na NO₂ (R7) [29].

Na obrázku 6 si můžeme všimnout, že při 700 K je poměr NO:NO₂ v rovnováze (1:1). Tato rovnováha platí pro směs plynů v přítomnosti kyslíku. Při poklesu teploty roste koncentrace NO₂ a klesá koncentrace NO. V opačném případě, při růstu teploty, roste koncentrace NO a klesá koncentrace NO₂ [29].

Podle reakce (R7) by mohla být sloučenina NO zcela přeměněna na sloučeninu NO₂. Problém je v tom, že je tato reakce při nízkých koncentracích NO velmi pomalá. Proto se v ovzduší vyskytuje NO i NO₂ [29].



Obrázek 6: Teoretická rovnovážná koncentrace NO a NO₂, NO+NO₂ = 300 ppm ve vzduchu [29]

Chceme-li shrnout mechanismus rozkladu NO_x, nesmíme zapomenout zdůraznit pár obecných bodů, které patří mezi společné ukazatele při rozkladu NO na kovech či na jednotlivých krystalech, které jsou více či méně rozptýleny na oxid monokrystalů [9]:

- Povrchové vady u disociačních reakcí N-O jsou sice při nízkém koordinovaném povrchu atomu reaktivní, ale tato reaktivita není selektivní k vazbě N-O, a to při štěpení této vazby. Při adsorpci je molekula NO také velmi citlivá na nečistoty. Také korelace mezi kovovým povrchem a molekulou NO není jednoduchá. *Schneider a spol.* [30] pozorovali změnu v morfologii krystalů, která nastala při procesu slinování u zredukovaného katalyzátoru 1% Pt/Al₂O₃ od 200 °C. *Dlaň a spol.* [31] také zkoumali proces slinování u katalyzátoru 1% Pt/Al₂O₃, ale všimli si toho, že slinování se zvyšuje v blízkosti vazby N-O. Právě toto pozorování dalo podnět k tomu, aby se dbalo na velikost kovových částic [9;31].
- Vliv atomu kyslíku při rozkladu NO je stále zkoumaný jev. Není jisté, zda adsorbovaný atom kyslíku inhibuje nebo podporuje rozklad NO. Pokud atom kyslíku podporuje rozklad NO, vzniká oxid dusičitý NO₂ [9].
- Nosič katalyzátoru svými redoxními vlastnostmi přispívá k rozkladu molekuly N-O. Stejně to probíhá u oxidačně – redukčních reakcí, u acidobazických reakcí či adsorpčních (desorpčních) reakcí. Principem všech těchto reakcí je tok elektronů z katalytického povrchu [9].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava katalyzátorů

Katalyzátory AST2-100 ($\text{K/Co}_4\text{MnAlO}_x$), AST3 ($\text{Cs/Co}_4\text{MnAlO}_x$) a AST4 ($\text{Cs/Co}_3\text{O}_4$) byly vyrobeny v průmyslovém měřítku komerční firmou ve formě tablet 5x5 mm. Katalyzátory byly podrceny v třecí misce, přesítovány, aby se získalo zrno o velikosti 0,16 – 0,315 mm, kalcinovány při teplotě 670 °C na vzduchu po dobu 4 hodin nebo 24 hodin a následně použity ke katalytickým testům.

Poslední vzorek, který byl připraven laboratorně, se po impregnaci podrtil v třecí misce, přesítoval se, aby se získalo zrno o velikosti 0,16 – 0,315 mm, a následně se dal kalcinovat při teplotě 670 °C na vzduchu po dobu 24 hodin.

3.1.1 Příprava $\text{K/Co}_4\text{MnAlO}_x$

Poloprovozní katalyzátor byl připraven dle technologického postupu navrženého na základě laboratorní přípravy. Do izotermního míchaného reaktoru s přepadem (pracovní objem 100 l, reakční teplota 30 °C) byla rychlostí 7,5 l/min dávkována směs solného roztoku složená z $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Zároveň byla přidávána směs alkalického roztoku složená z NaOH a Na_2CO_3 tak, aby bylo pH v reaktoru udržováno na konstantní hodnotě $10 \pm 0,1$. Vzniklá suspenze byla odváděna přepadem do míchané nádrže o celkovém objemu 3 m³ a po ukončení srážení míchána po dobu 1 hodiny. Výsledný produkt byl filtrován a promýván tak dlouho, až byl obsah zbytkové soli Na v prekurzoru menší než 0,2 hm.%. Promytý prekurzor byl následně vysušen při teplotě 105 °C a kalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. Kalcinací vytvořený směsný oxid byl dále rozemlet a impregnován nasyceným roztokem KNO_3 po dobu 1 hodiny. Výsledný produkt byl opět vysušen při 105 °C, zkalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin a zformován do plných tablet o rozměrech 5x5 mm. Poloprovozní katalyzátor $\text{Co}_4\text{MnAlO}_x$ s 1,25 hm.% K byl vyroben firmou ASTIN Catalysts and Chemicals s.r.o. a označen jako AST2-100.

3.1.2 Příprava Cs/Co₄MnAlO_x

Poloprovozní katalyzátor byl připraven dle technologického postupu navrženého na základě laboratorní přípravy. Do izotermního míchaného reaktoru s přepadem (pracovní objem 100 l, reakční teplota 30 °C) byla rychlostí 7,5 l/min dávkována směs solného roztoku složená z Co(NO₃)₂.6H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O a Al(NO₃)₃.9H₂O. Zároveň byla přidávána směs alkalického roztoku složená z NaOH a Na₂CO₃ tak, aby bylo pH v reaktoru udržováno na konstantní hodnotě 10 ± 0,1. Vzniklá suspenze byla odváděna přepadem do míchané nádrže o celkovém objemu 3 m³ a po ukončení srážení míchána po dobu 1 hodiny. Výsledný produkt byl filtrován a promýván tak dlouho, až byl obsah zbytkové soli Na v prekurzoru menší než 0,2 hm.%. Promytý prekurzor byl následně vysušen při teplotě 105 °C a kalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. Kalcinací vytvořený směsný oxid byl dále rozemlet a impregnován nasyceným roztokem Cs₂CO₃ po dobu 1 hodiny. Výsledný produkt byl opět vysušen při 105 °C, zkalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin a zformován do plných tablet o rozměrech 5x5 mm. Poloprovozní katalyzátor Co₄MnAlO_x se 3,44 hm.% Cs byl vyroben firmou ASTIN Catalysts and Chemicals s.r.o. a označen jako AST3.

3.1.3 Příprava Cs/Co₃O₄

Poloprovozní katalyzátor byl připraven dle technologického postupu navrženého na základě laboratorní přípravy. Do vsádkového míchaného reaktoru (pracovní objem 4 m³, probublávání vzduchem, reakční teplota 25 °C) byl rychle nadávkován solný roztok Co(NO₃)₂.6H₂O a alkalický roztok NaOH. Vzniklá suspenze byla míchána po dobu 10 minut za současného probublávání vzduchem. Výsledný produkt byl filtrován a promýván tak dlouho, až byl obsah zbytkové soli Na v prekurzoru menší než 0,2 hm.%. Promytý prekurzor byl následně vysušen při teplotě 60 °C a kalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. Kalcinací vytvořený směsný oxid byl dále rozemlet a impregnován nasyceným roztokem Cs₂CO₃ po dobu 1 hodiny. Výsledný produkt byl opět vysušen při 105 °C, zkalcinován na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin a zformován do plných tablet o rozměrech 5x5 mm. Poloprovozní katalyzátor Co₄MnAlO_x s 1 hm.% Cs byl vyroben firmou ASTIN Catalysts and Chemicals s.r.o. a označen jako AST4.

3.1.4 Příprava Na/Co₄MnAlO_x

Poslední vzorek katalyzátoru CoMnAl/CO₃⁻ byl připraven laboratorně srážecí reakcí z uhličitanů. Na pracovišti ÚCHP a VŠCHT v Praze byl připraven prekurzor tohoto katalyzátoru. Jedná se o hydrotalcit. Pomocí metody *pore filling* se katalyzátor naimpregnoval, ale ještě před impregnací se musel daný vzorek katalyzátoru podrťt v třecí misce a takto nadrcený vzorek se dal kalcinovat při 670 °C na 24 hodin. Kalcinací se ze vzorku stal směsný oxid. Pro impregnaci se použije frakce oxidu o velikosti zrna 0,16 – 0,315 mm.

Pokud je k dispozici zrno s menším průměrem, je třeba z něj vylišovat tabletky (tlak při lisování 30 kN, tablety o průměru 1 cm), jemně podrťt tloučkem v misce a síťováním oddělit požadovanou frakci.

Určení nasákavosti: Do kelímku s odváženým množstvím zrnitého oxidu (0,2 g) se nalije demineralizovaná voda, která se nechá nasáknout do vzorku. Dostatečného nasáknutí je dosaženo po 15 minutách. Přebytečná voda se pak odlije. Objem demineralizované vody pro nasákavost činil 0,44 ml.

Ve zjištěném množství demineralizované vody navýšeném o 5% se rozpustí navážka soli daného kovu (NaNO₃). Pokud dochází ke špatnému rozpouštění, musí se roztok zahřát. Výpočet množství oxidu pro 2% a 4% roztok je uveden v příloze 2.

Poté se roztok přidá do kádinky s naváženým oxidem (zrno 0,16 – 0,315 mm). Po promíchání, odležení po dobu 1 hodiny při občasném zamíchání a opětovném promíchání se roztok vysuší při 105 °C (do vyschnutí, cca 4 hodiny) a následně kalcinuje při 500 °C po dobu 4 hodin. Vzorek se vloží do studené pece, která se rychlostí 10 °C/min ohřeje na 670 °C po dobu 24 hodin. Po vytažení z pece byl katalyzátor umístěn do exsikátoru, aby nenabral vzdušnou vlhkost.

Takto připravený katalyzátor se znovu sítoval a frakce o rozměru 0,16 – 0,315 mm byla použita pro katalytická měření.

3.2 Charakterizace fyzikálně – chemických vlastností katalyzátorů

3.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení vzorků bylo stanoveno metodou práškové rentgenové difrakční analýzy (RTG). Difraktogramy byly měřeny na přístroji Bruker AXS s vysokorychlostním citlivým detektorem VANTEC 1, s uspořádáním na reflexi a germaniovým monochromátorem pro zajištění $\text{CoK}\alpha 1$ záření. Pro kalibraci detektoru byl jako standardní referenční materiál použit LaB_6 . Vzorky byly upevněny do plošného rotačního držáku a analyzovány za stejných experimentálních podmínek. RTG záznamy byly změřeny v Centru nanotechnologií VŠB-TUO Ostrava.

3.2.2 Stanovení specifického povrchu katalyzátorů

Specifický povrch a analýza porézní struktury vzorků byly určeny z měření adsorpčně-desorpční izotermy dusíku při teplotě $-195\text{ }^\circ\text{C}$ na přístroji ASAP (Micromeritics, USA). Před vlastním měřením byly vzorky sušeny při teplotě $105\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Pro vyhodnocení měrného povrchu byla použita 3-parametrová metoda BET, pro vyhodnocení distribuce mikropórů byla použita metoda Horvath-Kawazoe a pro distribuci mezopórů metoda BJH.

a) Určování specifického povrchu – S (BET)

Tvar tří-parametrové modifikované izotermy BET je:

$$a = V_{\text{mikro}} + \frac{a_m Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (5)$$

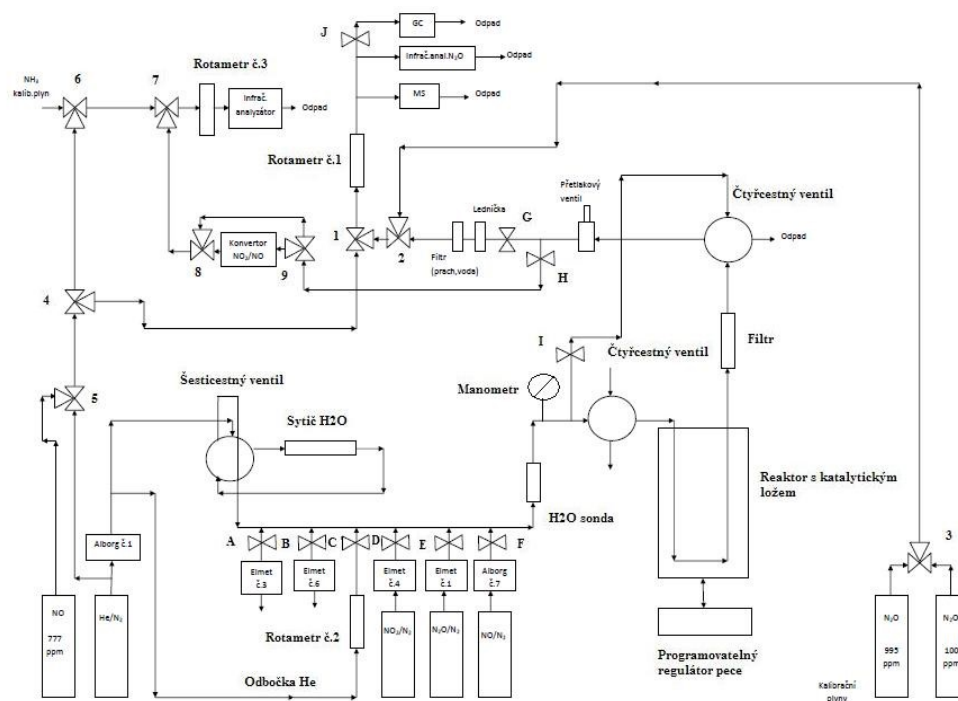
kde V_{mikro} je objem mikropórů a a_m je kapacita monovrstvy (mol/g). Tento tvar vychází z představy, že v intervalu relativních tlaků $x \in (0 - 0,05)$ dojde k úplnému zaplnění mikropórů a v intervalu platnosti klasické izotermy BET, tj. $x \in [0,05 \div (0,25 - 35)]$, již probíhá jen vícevrstvá adsorpce. Aplikace modifikované izotermy BET vyžaduje určení všech tří parametrů V_{mikro} , a_m a C , nelineárním optimalizačním postupem [32].

b) Metoda BJH – Barreta, Joynera a Halendy

Distribuce pórů podle BJH předpokládá, že póry jsou neprotínající se válce nebo štěrby. Výpočet probíhá v pěti krocích a lze jej aplikovat jak na desorpční, tak i adsorpční větve izotermy [33].

3.3 Popis experimentálního zařízení pro rozklad NO_x

Pro studium katalytického rozkladu NO_x na katalyzátorech AST2 – 100, AST3 a AST4 byla použita experimentální aparatura, jejíž schéma je na obrázku 7. Během měření byla aparatura podle potřeb různě upravována.



Obrázek 7: Schéma experimentální aparatury „Raketa“

Experimentální aparatura se skládá ze sekce na přípravu plyné směsi, reakční části a analytické části.

3.3.1 Příprava plyné směsi

Plyny jsou dávkovány pomocí elektronických regulátorů hmotového průtoku (Aalborg č. 1 až 4 a Elmet č. 3, č. 4 a č. 6, viz obrázek 7). Další součásti experimentální aparatury jsou 3 rotametry se škrťacím ventilem, trojcestné ventily, čtyřcestný a šesticestný ventil, uzavírací

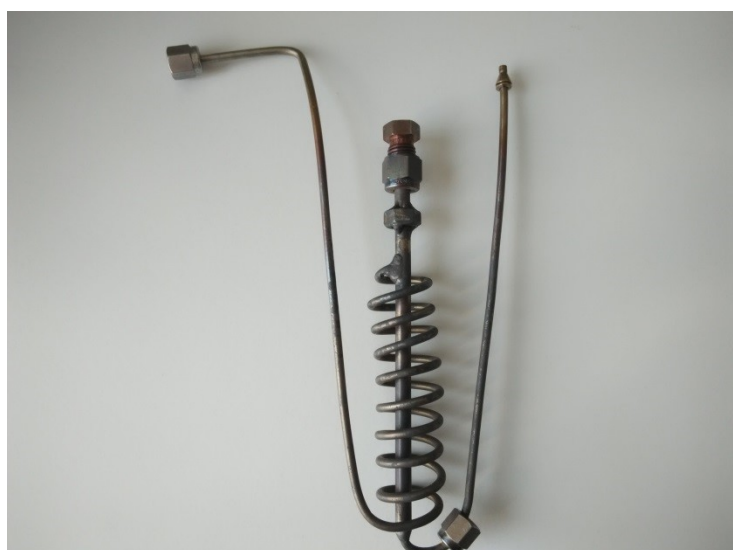
ventily (A až H) a manometr. Pomocí nerezových kapilár je provedeno propojení mezi jednotlivými částmi aparatury a reaktorem.

3.3.2 Reakční část

K měření se používá jeden druh reaktoru (obrázek 8) s vnitřním průměrem 5 mm. Katalyzátor (0,5 g) je v reaktoru umisťován mezi inertní materiál (sklo) z toho důvodu, aby došlo k vytvoření pístového toku reakční směsi a nedocházelo ke vzniku mrtvých prostorů. Hmotnosti jednotlivých frakcí skla jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Množství jednotlivých frakcí skla pro plnění reaktoru o průměru 5 mm

Frakce	Rozměr (mm)	Množství (g)
skleněné kuličky	2	18 ks
skleněná drť	0,8 - 1,0	0,35
skleněná drť	0,315 - 0,8	0,15
skleněná drť	0,125 - 0,315	0,15
skleněné kuličky	0,125 - 0,18	0,1
katalyzátor	0,16 - 0,315	0,1
skleněné kuličky	0,125 – 0,18	0,3



Obrázek 8: Nerezový trubkový průtočný reaktor

Tabulka 4: Podmínky měření pro experimentální aparaturu "Raketa"

Reaktor s vnitřním průměrem (mm)	Teplota (°C)	Průtok (ml.min⁻¹)	Složení reakční směsi
5	330 - 650	30; 50	1000 ppm NO v N ₂ , 1000 ppm NO a 1000 ppm N ₂ O v N ₂

Reaktor (obrázek 8) je tvořen trubkou ve tvaru „U“ a je řešen takovým způsobem, aby počáteční reakční směs byla rovnoměrně prohřívána. Docíleno je to tím, že vně reaktoru je předehtříváč reakční směsi ve tvaru spirálového vinutí. Reaktor se ukládá do kelímkové pece, která je ovládána programovatelným regulátorem teploty. Maximální teplota této pece je 660 °C.

Teplota je měřena pomocí termočlánku GMH 3210 (typ NiCr - Ni, rozsah teploty až do 1768 °C). Termočlánek se umístil vně nerezového trubkového průtočného reaktoru, kde byla teplota o 5 °C nižší než ukazovala pec. Pro zajímavost se proměřila i teplota uvnitř prázdného nerezového trubkového průtočného reaktoru a rozdíl mezi teplotou pece a teplotou uvnitř reaktoru činil 20 °C. Teploty se měřily od 650 – 450 °C a reaktorem proudil N₂ o průtoku 50 ml/min.

V tabulce 4 jsou shrnuty podmínky měření na experimentální aparatuře „Raketa“.

3.3.3 Analytická část

Pro analýzu NO ve směsi s N₂ byl použit infračervený analyzátor (Siemens Ultramat 6). K záznamu dat sloužil program Siprom GA. Pro analýzu N₂O ve směsi s N₂ byl použit infračervený analyzátor N₂O (GSM 810 Series, Sick). K záznamu dat sloužil program Siprom GA. Součástí aparatury je i nízkoteplotní konvertor (TESO) pro konverzi NO₂ na NO. V konvertoru běží reakce, kdy se NO₂ rozloží na NO a O₂. Pokud reakční směs teče mimo konvertor, lze zjistit pouze koncentraci NO. Pokud vzniklo nějaké NO₂, na analyzátoru pro NO ho nevidíme.

Jakmile reakční směs teče přes konvertor, NO₂, které vychází z reaktoru do konvertoru se zredukuje na NO a O₂. Pokud je za konvertorem dlouhá trasa do analyzátoru, může dojít zase ke vzniku NO₂, protože se reakční směs v dlouhé trase ochlazuje.

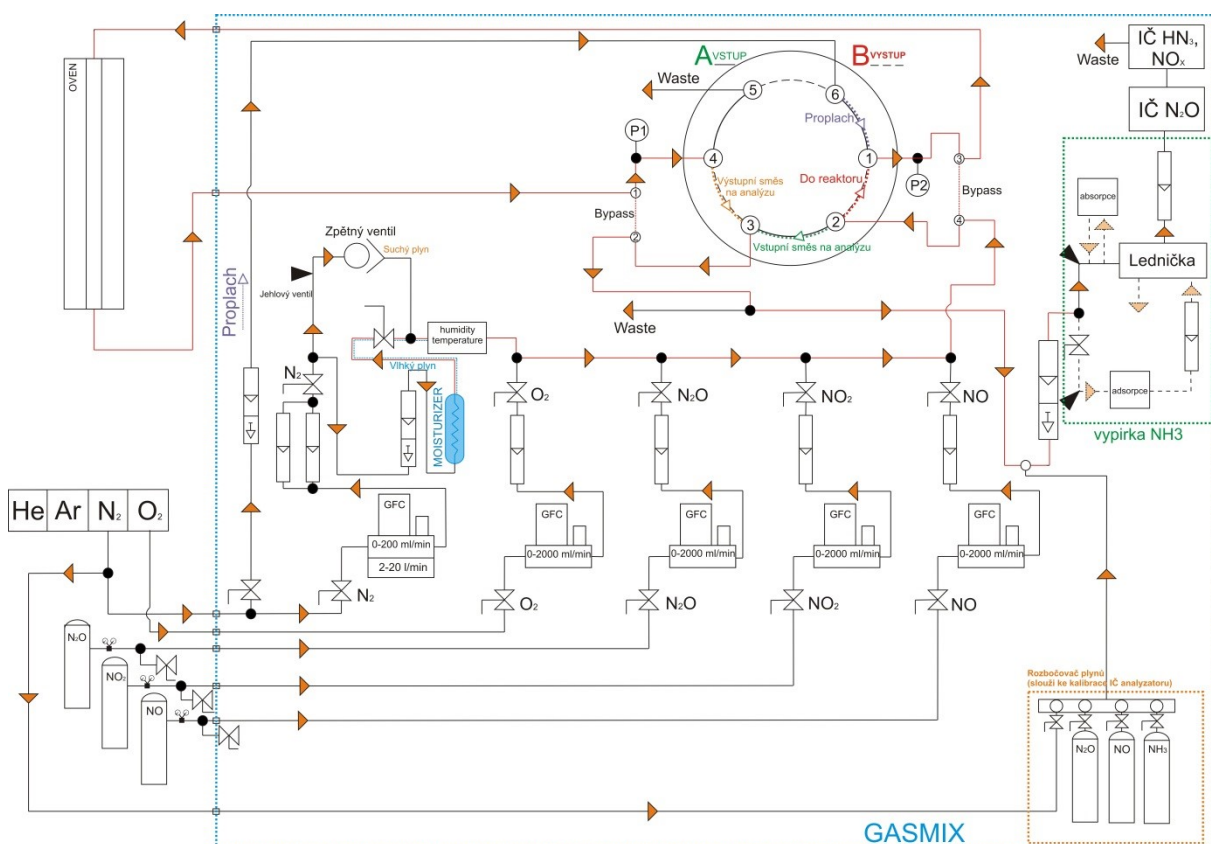
Druhá experimentální aparatura (Gas mix), která je na obrázku 9, se používala pro testy katalyzátorů, které byly připraveny v laboratoři (Na/Co₄MnAlO_x). Bylo to z důvodu větší

hustoty katalyzátoru, kdy se potřebné množství pro katalytický experiment nevešlo do trubkového průtočného reaktoru, který se používal v první experimentální aparatuře. Proto se katalyzátory pro rozklad NO připravené v laboratoři umístili do průtočného reaktoru s větším vnitřním průměrem než 5 mm (obrázek 10). Na této experimentální aparatuře se změřila také katalytická aktivita průmyslově vyrobeného katalyzátoru AST2 – 100, aby se mohly porovnat výsledky z předchozí experimentální aparatury. Do tohoto reaktoru se nemusely sypat skleněné frakce, které jsou uvedené v tabulce 3. Katalyzátor se nasypal mezi skelnou vatu, aby se zabránilo únosu částic a kanálování.

Zapojení jednotlivých částí aparatury umožňuje namíchání a dávkování požadované vstupní směsi, její analýzu a analýzu výstupní směsi. Aparatura je plně řízena počítačem s kontinuálním snímáním koncentrací až pěti plynů složek a teploty v pěti místech podél reaktoru. Díky kontinuálnímu snímání lze kontrolovat tlak před a tlak za reaktorem.

Pro analýzu NO ve směsi s N_2 byl použit infračervený analyzátor (Siemens Ultramat 6). K záznamu dat sloužil program Siprom GA. Pro analýzu N_2O ve směsi s N_2 byl použit infračervený analyzátor N_2O (GSM 810 Series, Sick). K záznamu dat sloužil program Siprom GA.

V tabulce 5 jsou shrnuty podmínky měření na experimentální aparatuře „Gas mix“.



Obrázek 9: Schéma experimentální aparatury "Gas mix"



Obrázek 10: Celkový pohled na nerezový průtočný trubkový reaktor (průměr 5,5 mm) s předeheřvem

Tabulka 5: Podmínky měření pro experimentální aparaturu "Gas mix"

Reaktor s vnitřním průměrem (mm)	Teplota (°C)	Průtok (ml.min ⁻¹)	Složení reakční směsi
5,5	650	100; 280	1000 ppm NO v N ₂

3.4 Postup a podmínky měření katalytického rozkladu NO_x

Reaktor, který je naplněn katalyzátorem a inertním materiálem, se umístí do aparatury, nastaví se příslušný průtok N₂ na regulátoru (Aalborg) a otestuje se těsnost aparatury. Reaktor se vloží do pece a zaizoluje se. Než se spustí aktivace vzorku, je důležité provést kalibraci infračerveného analyzátoru pro NO pomocí certifikovaného kalibračního plynu (777 ppm NO), k nastavení nuly byl použit N₂. Kalibrace byla prováděna při stejném průtoku, při kterém probíhalo vlastní měření.

Prováděla se i kalibrace infračerveného analyzátoru pro N₂O, a to pomocí certifikovaného kalibračního plynu (995 ppm N₂O). K nastavení nuly byl použit N₂. Kalibrace i měření byly prováděny při stejném průtoku.

Před každým měřením je důležité vzorek katalyzátoru aktivovat, a to z důvodu odstranění adsorbovaných nečistot z jeho povrchu.

Aktivace se provádí ohřevem v N₂ na teplotu 650 °C rychlostí 10 °C/min. Po dosažení teploty je vzorek katalyzátoru aktivován v proudu N₂ při průtoku 50 ml/min po dobu 1 hodiny. Po uplynutí 1 hodiny se začíná dávkovat reakční směs 1000 ppm NO/N₂, pokud chceme měřit i N₂O, dávkujeme 1000 ppm N₂O/N₂, a reakce se nechá ustálit. Koncentrace reakční směsi NO/N₂, případně N₂O/N₂, se volila 1000 ppm záměrně. Koncentrace NO se ve spalínách nebo při výrobě HNO₃ pohybuje obvykle od 600 – 1200 ppm. Právě proto se volila taková koncentrace reakční směsi, aby se nasimulovaly podmínky provozu.

Po ustálení se začíná s vlastním měřením, při kterém sledujeme vstupní a výstupní koncentraci NO, případně N₂O, při teplotách 650 °C a níže. Konverzní křivky se tedy měřily shora dolů, od nejvyšší po nejnižší teplotu. Při měření konverzní křivky se počkalo 40 – 50 min na každé teplotě, než se hodnota koncentrace ustálila. Záleží, jak velké jsou hodnoty konverzí. Při příliš malých konverzích nemá cenu pokračovat v měření.

V tabulce 6 jsou shrnuty podmínky všech experimentů, které se prováděly na různých vzorcích katalyzátorů pro měření katalytického rozkladu NO.

Tabulka 6: Shrnuté podmínky experimentů katalytického rozkladu NO

Typ katalyz.	Kalcinace (°C/h)	Reakční směs	Teplota (°C)	Průtok (ml.min ⁻¹)	Navážka (g)	Zatížení W/F (g.s.cm ⁻³)	Reaktor (mm)	Aparatura
AST2 - 100	670/4	1000 ppm NO a 1000 ppm N ₂ O v N ₂	650-300	30	0,3	0,6	5	Raketa
	670/24	1000 ppm NO v N ₂	650	280	2,8	0,6	5,5	Gas mix
AST3	670/4	1000 ppm NO v N ₂	650-550	50	0,5	0,6	5	Raketa
	670/24	1000 ppm NO v N ₂	650	50	0,5	0,6	5	Raketa
AST4	670/24	1000 ppm NO v N ₂	650	50	0,5	0,6	5	Raketa

Z naměřených hodnot vstupních a výstupních koncentrací NO se poté vypočítá konverze NO podle vztahu (1):

$$X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (1)$$

kde X_A ...konverze NO (%)
 c_{A0} ...molární zlomek NO na vstupu do reaktoru (ppm)
 c_A ...molární zlomek NO na výstupu z reaktoru (ppm)

Pomocí vypočtené konverze NO se mohla vypočítat konverze NO na N₂ podle vztahu (2):

$$X_{NO/N_2} = \frac{[c_{A0} - (c_A + c_B)]}{c_{A0}} \quad (2)$$

kde X_{NO/N_2} ...konverze NO na N₂ (%)
 c_{A0} ...molární zlomek NO na vstupu do reaktoru (ppm)
 c_A ...molární zlomek NO na výstupu z reaktoru (ppm)
 c_B ...molární zlomek NO₂ na výstupu z reaktoru (ppm)

Nezbytným výpočtem byl i výpočet konverze N₂O podle vztahu (3):

$$X_{N_2O} = \frac{c_{C0} - c_C}{c_{C0}} \quad (3)$$

kde X_{N_2O} ...konverze N₂O (%)
 c_{C0} ...molární zlomek N₂O na vstupu do reaktoru (ppm)
 c_C ...molární zlomek N₂O na výstupu z reaktoru (ppm)

Kromě analýzy NO a N₂O se dále provedlo stanovení koncentrace NO₂. Pro měření NO₂ bylo důležité, aby analyzovaná směs tekla přes konvertor NO₂/NO. Pokud reakční směs tekla mimo konvertor, měřila se pouze hodnota koncentrace NO a následně se vypočetla konverze NO.

Jakmile se analyzovaná směs pustila přes konvertor, začalo se NO₂ redukovat na NO. Množství NO₂ se dopočetlo z rozdílu naměřených výstupních koncentrací NO přes a mimo se zahrnutím účinnosti konvertoru podle vztahu (4):

$$c_{NO_2} = \frac{(c_{A,pres} - c_{A,mimo})}{\eta_{konvertor}} \quad (4)$$

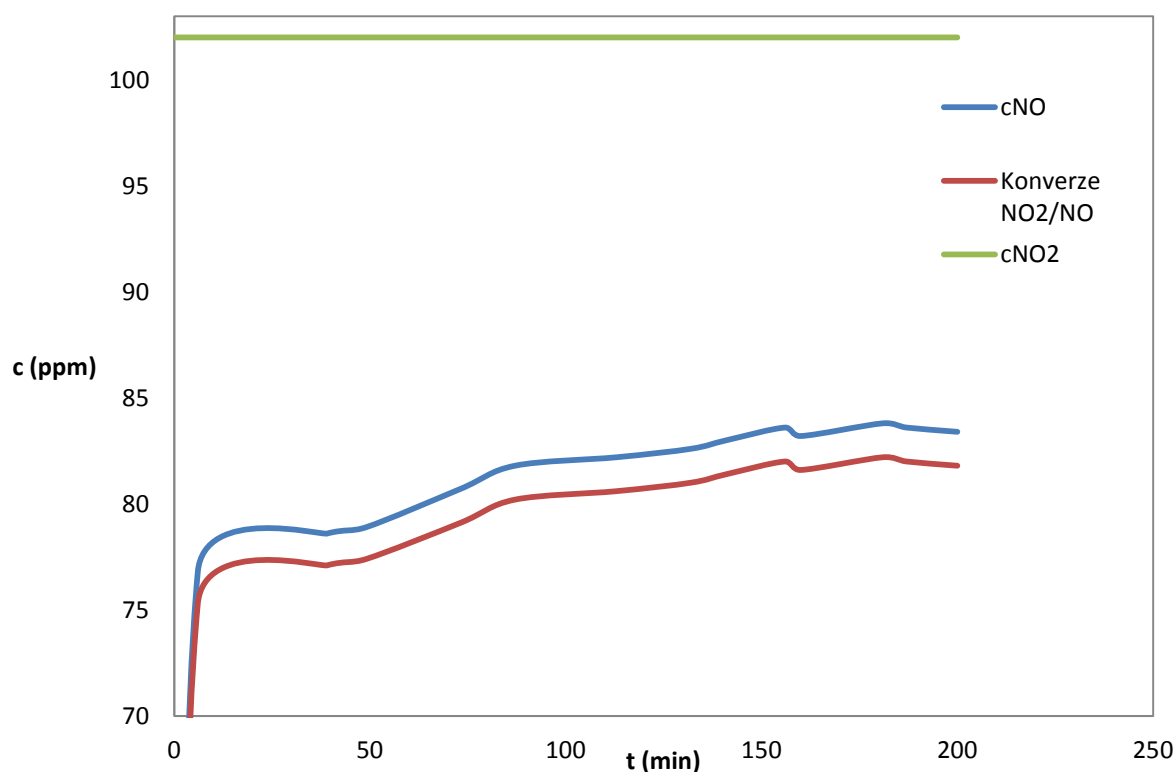
kde c_{NO_2} ...koncentrace NO_2 (%)

$c_{A,pres}$...molární zlomek NO_x na výstupu z reaktoru přes konvertor (ppm), naměřená suma koncentrace $NO+NO_2$

$c_{A,mimo}$...molární zlomek NO na výstupu z reaktoru mimo konvertor (ppm), naměřená koncentrace NO

$\eta_{konvertor}$...účinnost konvertoru (-)

Pro zjištění účinnosti nízkoteplotního konvertoru Teso se provedlo měření, při kterém se z naměřených hodnot sestrojil graf (obrázek 11) závislosti koncentrace NO_2 na čase. K měření účinnosti se přes konvertor používalo 102 ppm NO_2 (certifikovaná kalibrační směs) a výsledná koncentrace NO se analyzovala pomocí infračerveného analyzátoru (Siemens Ultramat 6).



Obrázek 11: Zjištění účinnosti konvertoru (Teso) NO_2/NO

Pro všechny naměřené koncentrace NO se vypočetla konverze NO₂ na NO, a jelikož se odečítání hodnot při vlastních katalytických experimentech provádělo každých 30 - 40 min od přepnutí do konvertoru, zjistila se hodnota účinnosti konvertoru pomocí času a vypočtené konverze na 77%.

Zatížení katalyzátoru se určilo podle vztahu (5):

$$\frac{W}{F} = \frac{m}{\dot{V}} \quad (5)$$

kde $\frac{W}{F}$...zatížení (g.s.cm⁻³)
 m ...navážka katalyzátoru (g)
 \dot{V} ...průtok plynu (ml.min⁻¹)

Výtěžek katalytické reakce je snižován vedlejšími reakcemi, které mohou být katalytické i nekatalytické. Poměr mezi hlavní (žádanou) a vedlejšími reakcemi katalytickými se označuje jako selektivita. Selektivita je charakteristickou vlastností katalyzátoru. Pro kvantitativní vyjádření selektivity se užívá poměr konverzí na žádaný produkt X_B k součtu konverzí na všechny vzniklé látky [34].

Selektivita rozkladu NO na N₂ se vypočítá podle vztahu (6):

$$S_{N_2} = \frac{X_{N_2}}{\sum X_{NO_x}} \quad (6)$$

kde S_{N_2} ...selektivita rozkladu NO na N₂
 X_{N_2} ...konverze žádaného produktu, v našem případě N₂
 $\sum X_{NO_x}$...součet konverzí všech vzniklých látek, NO_x

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

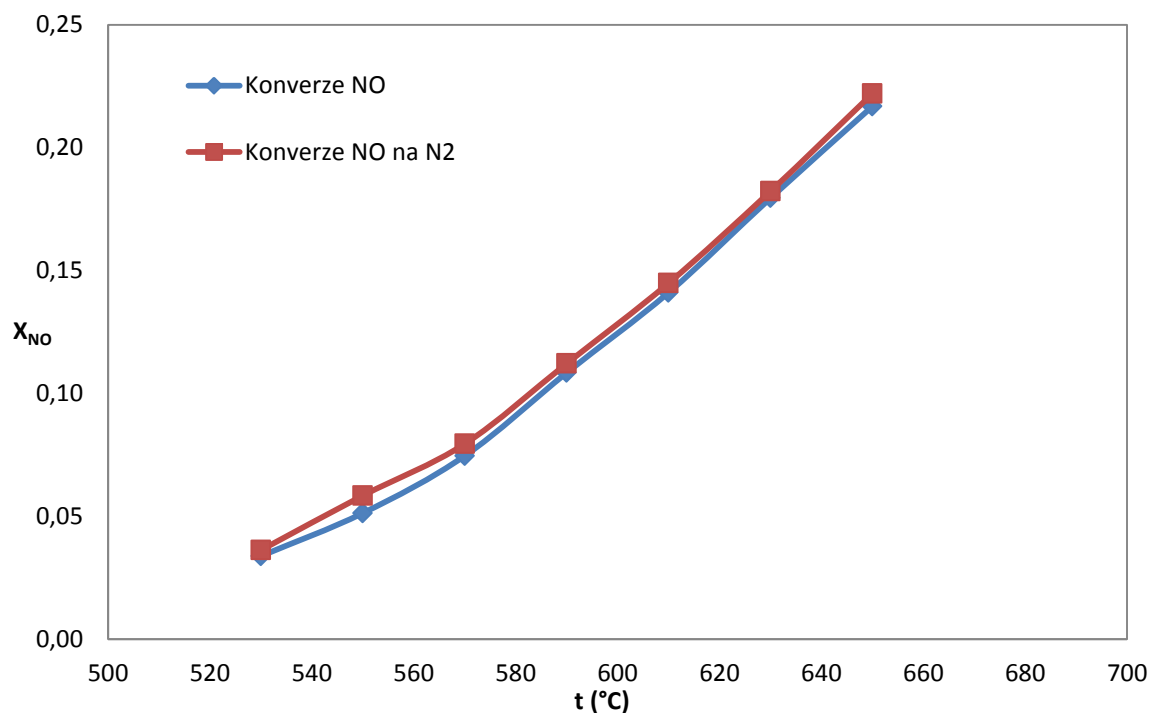
Původním plánem v měření katalytického rozkladu NO bylo vyzkoušet katalytický rozklad NO na průmyslově vyrobených katalyzátorech K/Co₄MnAlO_x (AST2 – 100), Cs/Co₄MnAlO_x (AST3), Cs/Co₃O₄ (AST4) a poté na laboratorně připraveném vzorku Na/Co₄MnAlO_x. Všechny tyto vzorky měly být změřeny na experimentální aparatuře „Raketa“. Před měřením katalytického rozkladu NO na vzorku Na/Co₄MnAlO_x se vyskytl problém, který souvisel s větší hustotou katalyzátoru než mají průmyslově vyrobené katalyzátory, a tudíž se navážka 0,5 g Na/Co₄MnAlO_x nevešla do nerezového trubkového průtočného reaktoru o vnitřním průměru 5 mm (obrázek 8).

Z toho důvodu se musela změnit experimentální aparatura, u které se používá nerezový trubkový průtočný reaktor s větším vnitřním průměrem (obrázek 10). Na druhé experimentální aparatuře „Gas mix“ se mohlo nasypat větší množství vzorku katalyzátoru. Na této aparatuře se nejprve proměřoval průmyslově vyrobený katalyzátor AST2 – 100, aby se mohly porovnat výsledky z předchozího měření na experimentální aparatuře „Raketa“. Měření katalytického rozkladu NO pomocí K/Co₄MnAlO_x (AST2 – 100) trvalo více jak 2 týdny, takže se katalytický rozklad NO pomocí Na/Co₄MnAlO_x už z časových důvodů neprováděl.

Provedené experimenty tedy budou popisovány postupně tak, jak probíhaly.

4.1 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100

Vzorek katalyzátoru AST2 – 100 byl po síťování kalcinován při teplotě 670 °C po dobu 4 hodin. Katalyzátor AST2 – 100 byl testován pro katalytický rozklad NO v nerezovém průtočném trubkovém reaktoru s vnitřním průměrem 5 mm. Průtok plynu byl 30 ml/min a navážka katalyzátoru činila 0,3 g ($W/F=0,6 \text{ g.s.cm}^{-3}$). Na obrázku 12 jsou hodnoty konverzí NO v závislosti na teplotě vyneseny do grafu, kde můžeme vidět, že nejvyšší konverze NO se dosáhlo při teplotě 650°C a s klesající teplotou klesala i konverze NO. Selektivita rozkladu NO na N₂ je 100% v rozmezí teplot 530 – 650 °C. V tabulce, která je umístěna v příloze 5, jsou uvedeny hodnoty, ze kterých se sestrojil graf na obrázku 12.



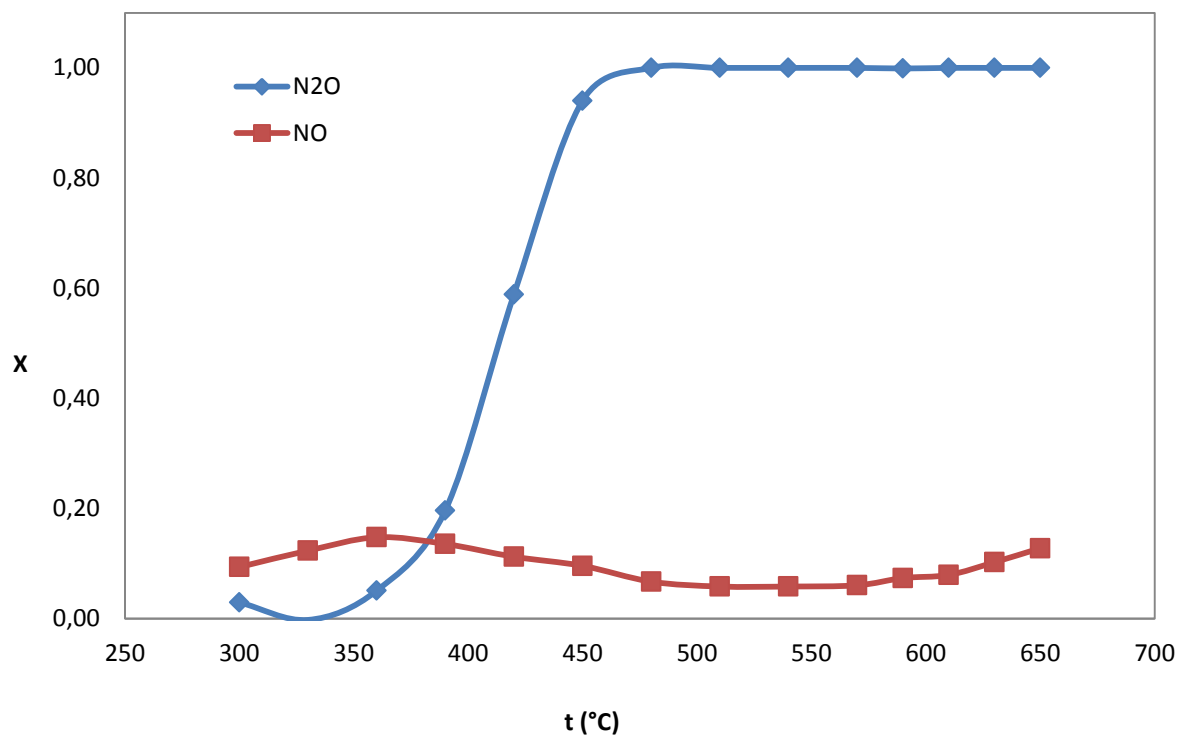
Obrázek 12: Závislost konverze NO na teplotě v porovnání s konverzí NO na N₂ (Podmínky: AST2 – 100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hod; 1000 ppm NO v N₂)

Závěr: Při rozkladu NO při teplotách 530 až 650 °C nevzniká NO₂, vznik N₂O nebyl ověřen. Maximální dosažená konverze NO byla 22% při 650 °C.

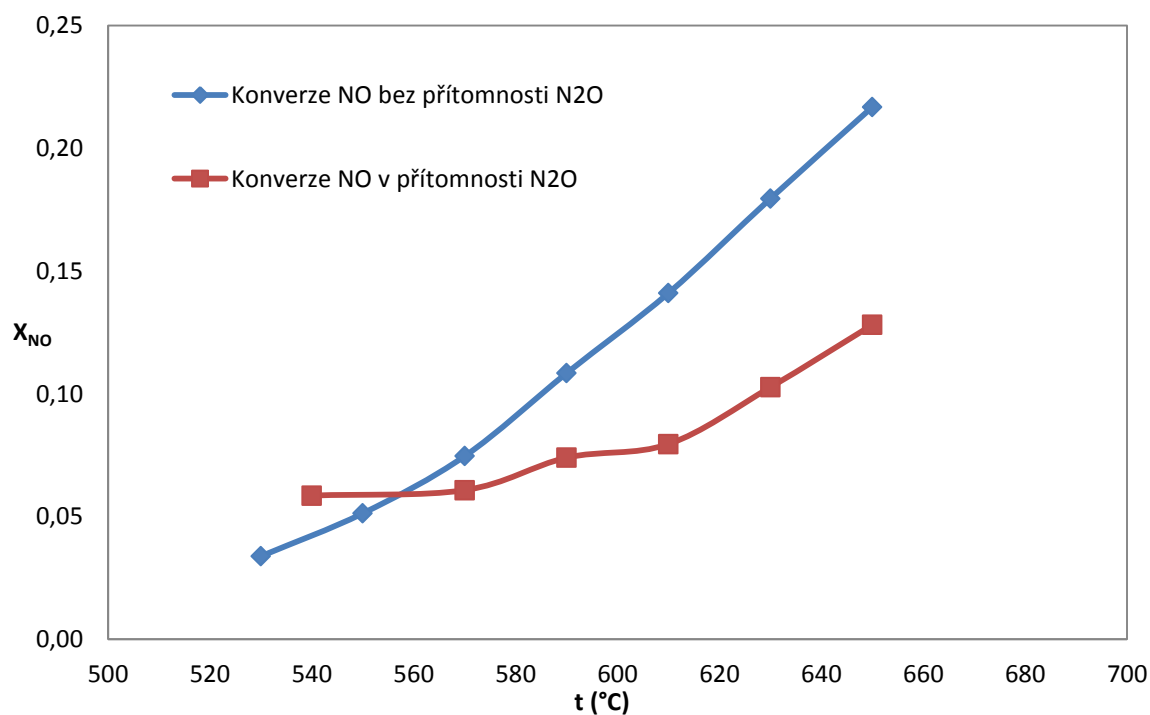
Katalytický rozklad NO byl zkoušen pro směs plynů 1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂. Tato směs byla zvolena proto, aby byly simulovány provozní podmínky. Na obrázku 13, kde jsou hodnoty konverze NO a N₂O v závislosti na teplotě vyneseny do grafu vidíme, jak konverze N₂O byla od 650 °C do 480 °C 100% a pak s klesající teplotou klesala. Tabulka s naměřenými hodnotami, ze kterých se sestrojil graf, je umístěna v příloze 6. Měřilo se od teploty 650 °C, protože experimentální aparatura neumožňovala měřit při vyšších teplotách.

Konverze NO od teploty 650 °C, kde dosáhla maximální hodnoty 13%, mírně klesala, vzrostla u teploty 360 °C na 13% a zase klesala. Konverze obou plynů NO a N₂O se rovnala při teplotě 380 °C a dosahovala 15%. Selektivita rozkladu NO na N₂ je 100% v rozmezí teplot 650 až 540 °C. Od teploty 540 °C už není selektivita rozkladu NO na N₂ 100%, protože začíná vznikat NO₂. Z experimentů provedených dříve lze usuzovat, že se rozkládá i N₂O. Rozklad NO probíhal v dřívějším experimentu bez přítomnosti N₂O, takže nelze porovnat, zda se rozkládá i v přítomnosti N₂O, protože tento experiment nebyl změřen.

Porovnáme – li konverzi NO v přítomnosti N₂O a bez přítomnosti N₂O (obrázek 14) vidíme, jak se konverze v přítomnosti N₂O trochu snížila.

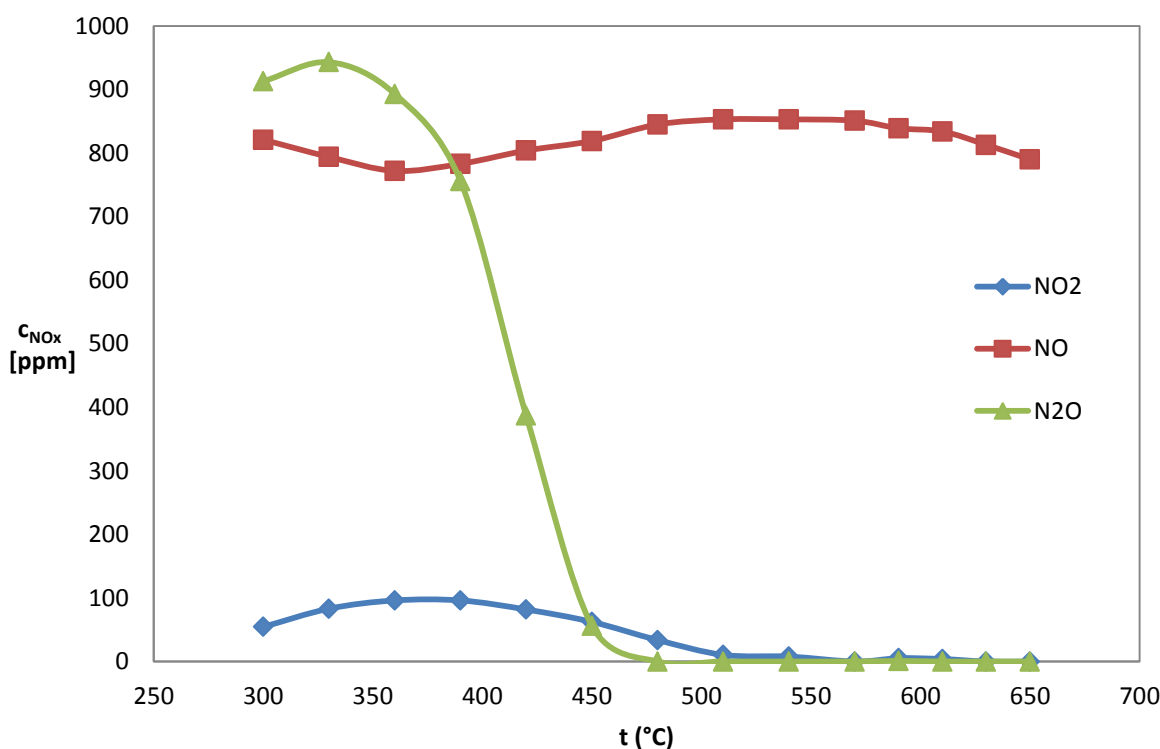


Obrázek 13: Závislost konverze NO a N₂O na teplotě (Podmínky: AST2 – 100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂)



Obrázek 14: Závislost konverze NO v přítomnosti N₂O a bez přítomnosti N₂O (Podmínky: AST2-100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hodiny; 1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂)

Během měření katalytického rozkladu NO u směsi plynů NO a N₂O byla u každé teploty puštěna reakční směs přes a mimo konvertor. Pokud reakce běžela mimo konvertor, reakční směs, která vystupovala z reaktoru se objevila na analyzátoru NO. Pokud vznikal i NO₂, na analyzátoru NO nebyl vidět. Pokud reakce běžela přes konvertor, vycházející NO₂ z reaktoru do konvertoru se zredukovalo na NO a O₂. Na obrázku 15, kde jsou hodnoty koncentrací NO_x v závislosti na teplotě vyneseny do grafu můžeme vidět, jak razantně koncentrace NO₂ vzrostla na hodnotu 96 ppm při teplotě 360 až 390 °C. Při této teplotě byla koncentrace NO₂ největší, protože jak již bylo zmíněno v literární rešerši, oxidace NO na NO₂ (R7) nejlépe probíhá při nízkých teplotách.



Obrázek 15: Závislost koncentrace NO_x na teplotě (AST2 – 100;0,3g;30ml/min;670°C/4hod.;1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂)

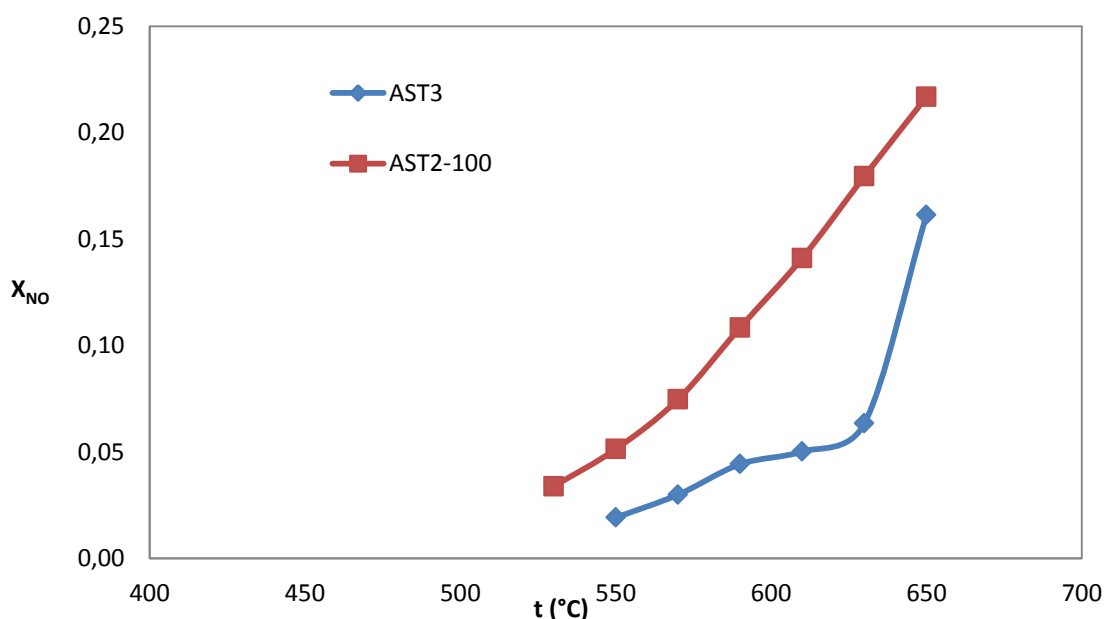
Závěry: V přítomnosti N₂O jsou konverze NO při teplotách 650 až 530 °C nižší ve srovnání s rozkladem NO v inertu. Od teplot 540 °C začíná vznikat NO₂, koncentrace vznikajícího NO₂ roste s klesající teplotou a dosahuje maximálně 96 ppm při teplotách 360 až 390 °C.

4.2 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST3

Vzorek katalyzátoru byl po síťování kalcinován při teplotě 670 °C nejprve po dobu 4 hodin. Katalyzátor AST3 byl podobně jako katalyzátor AST2 - 100 testován pro katalytický rozklad

NO v nerezovém průtočném trubkovém reaktoru s vnitřním průměrem 5 mm. Průtok plynu byl 50 ml/min a navážka katalyzátoru činila 0,5 g ($W/F=0,6 \text{ g.s.cm}^{-3}$). Na obrázku 16 jsou hodnoty konverzí NO v přítomnosti AST2 – 100 a AST3 v závislosti na teplotě vyneseny do grafu, kde můžeme pro porovnání vidět, že katalyzátor AST2 – 100 má při stejných podmínkách vyšší aktivitu. Konverze NO na katalyzátoru AST3 v rozmezí teplot 650 až 630 °C prudce poklesla z důvodu deaktivace katalyzátoru. Deaktivace vzorku byla zjištěna tak, že se proměřil vstup reakční směsi a koncentrace NO znovu při 650 °C. Tyto dvě hodnoty koncentrace NO při 650 °C se porovnaly a zjistilo se, že se hodnoty koncentrací výrazně lišily.

Poté hodnoty konverze katalyzátoru AST3 klesaly mírně, ale dosahovaly příliš nízkých hodnot. Pro toto porovnání se použil katalyzátor AST3, který byl kalcinován při 670 °C po dobu 4 hodin. Selektivita rozkladu NO na N_2 byla 100% v rozmezí teplot 650 až 550 °C, protože nedocházelo ke vzniku NO ani NO_2 . Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST3 probíhal pouze v přítomnosti NO v inertu, protože výsledné konverze byly nízké. Měření v přítomnosti 1000 ppm NO a 1000 ppm N_2O v N_2 nemělo smysl. V tabulce, která je uvedena v příloze 7, jsou uvedeny hodnoty, ze kterých se sestrojil graf na obrázku 16.



Obrázek 16: Závislost konverze NO na teplotě (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2) v porovnání s katalyzátorem AST2 - 100

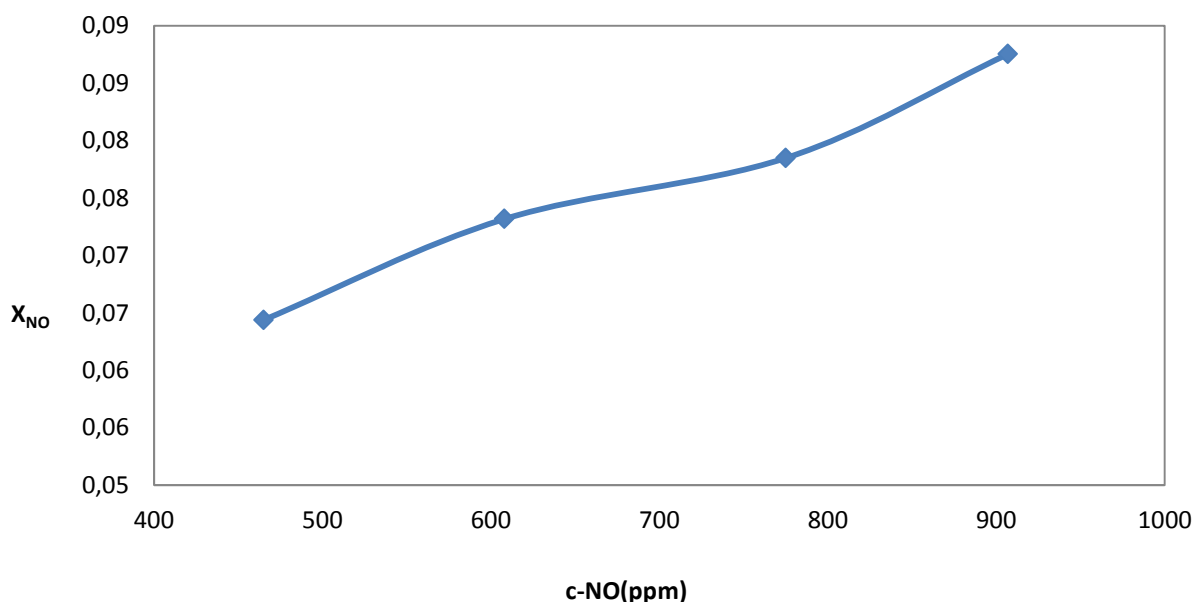
Na obrázku 17 je zobrazen graf závislosti konverze NO na koncentraci NO ve vstupní směsi. Vidíme, jak s klesající koncentrací NO ve vstupní směsi klesá i konverze NO. Všechna měření byla prováděna při stejné teplotě 650 °C. Nejvyšší aktivitu vykazuje katalyzátor AST3 při koncentraci 907 ppm NO. Konverze byly měřeny v pořadí koncentrace NO ve vstupní

směsi 1000 ppm, 800 ppm, 600 ppm a 1200 ppm. Tyto změny konverzí mohou být ovlivněny pomalou deaktivací vzorku katalyzátoru AST3. V tabulce, která je umístěna v příloze 8, jsou uvedené hodnoty, ze kterých byl sestaven graf na obrázku 17.

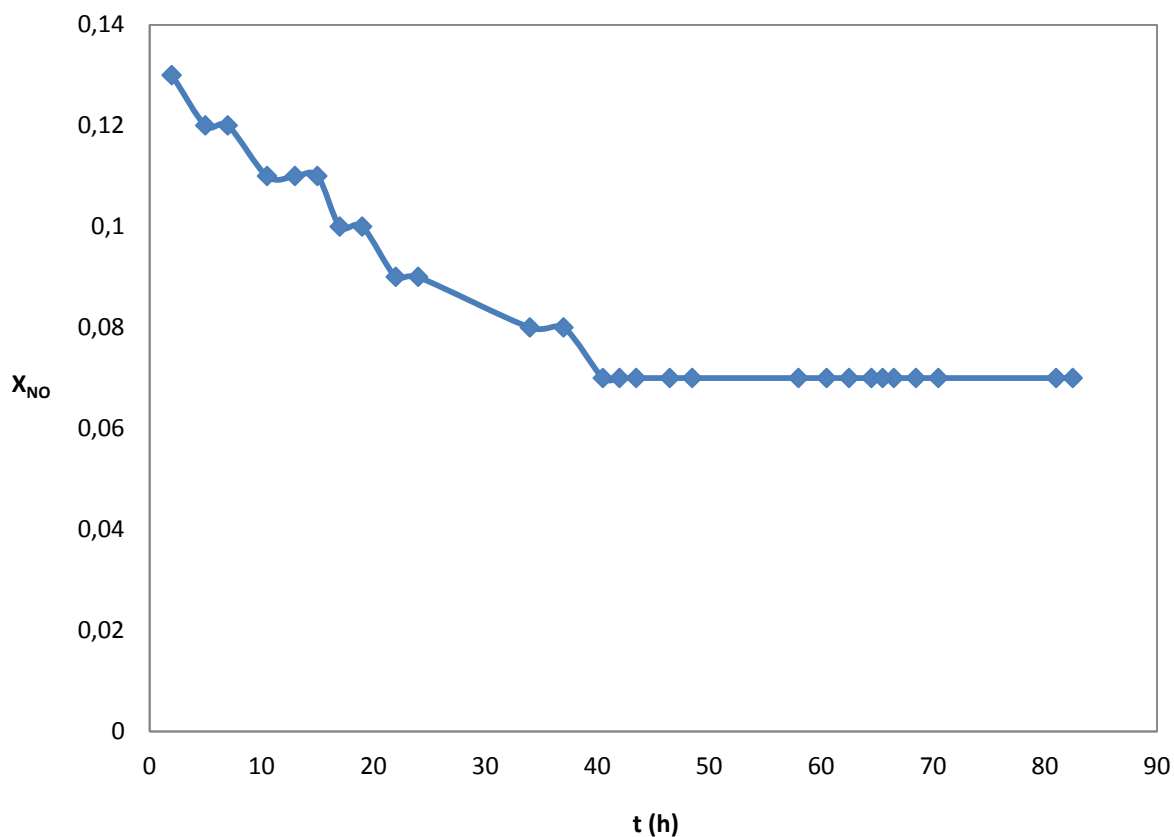
U vzorku katalyzátoru AST3 se provedlo ověření stability. Experiment rozkladu NO se prováděl po dobu 4 dnů při teplotě 650 °C. Navážka katalyzátoru činila 0,5 g a průtok plynu se nastavil na 50 ml/min. Vstupní směs byla složena z 1000 ppm NO v N₂.

Na obrázku 18, kde je zobrazen graf závislosti celkové konverze NO na čase, můžeme vidět, jak se vzorek po dobu 40 hodin ustaloval. Délka této doby ustalování může být zapříčiněna těkáním alkálií, které vzorek AST3 obsahuje (Cs) a změnou jeho povrchu.

Tato hypotéza bude ověřena analýzou obsahu Cs a analýzou měrného povrchu vzorku po reakci a porovnáním výsledků s hodnotami obsahu Cs a měrného povrchu čerstvého vzorku.

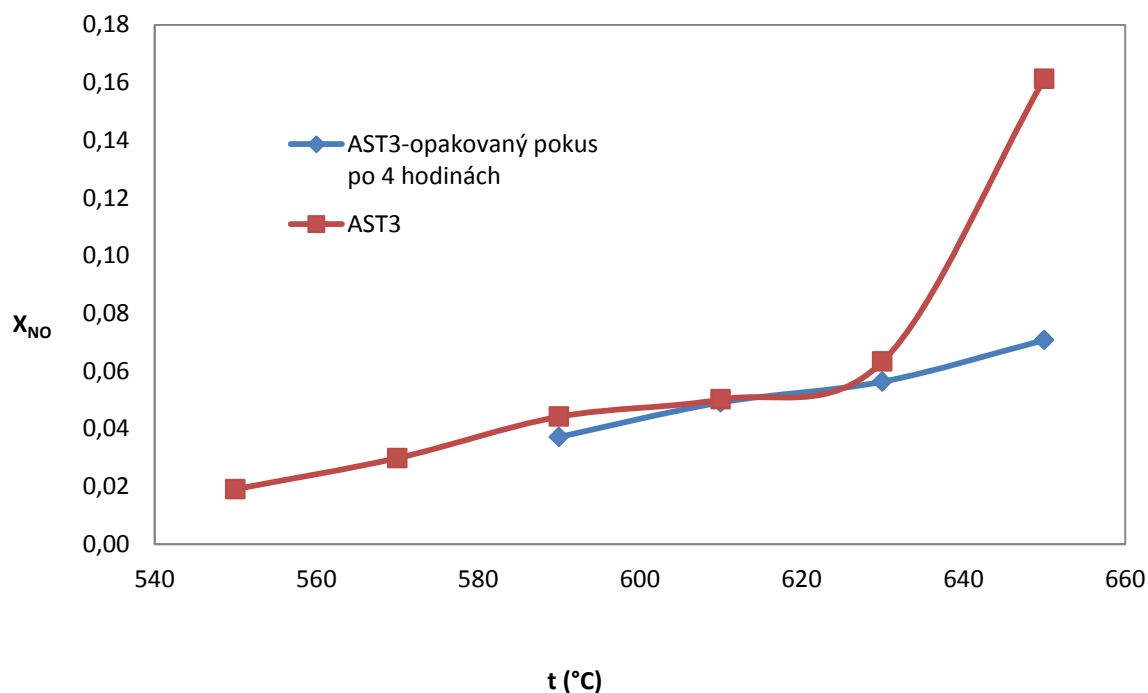


Obrázek 17: Závislost konverze NO na koncentraci NO ve vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/4hod)



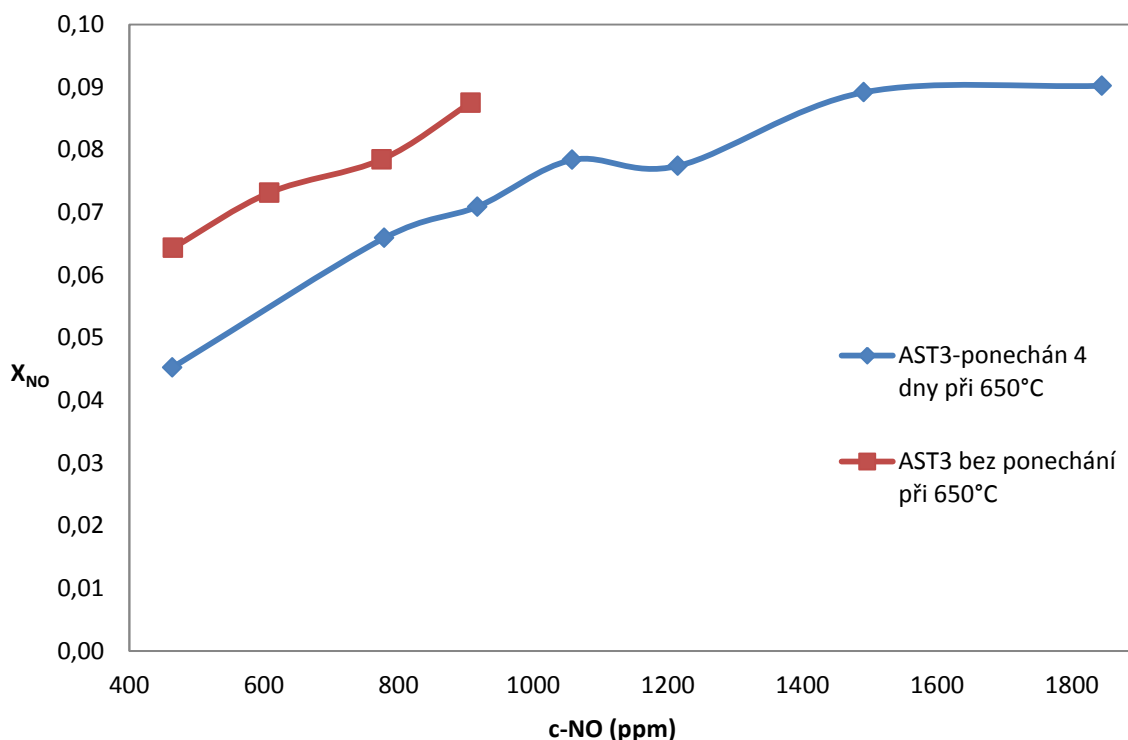
Obrázek 18: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂)

Na obrázku 19, kde je zobrazen graf závislost konverze NO na teplotě, se porovnával vzorek katalyzátoru AST3 (obrázek 16) se vzorkem katalyzátoru AST3, u kterého byla ověřena stabilita. Na obrázku 19 můžeme vidět, jak u vzorku AST3, který se nechal 4 dny při 650 °C, hodnoty konverzí NO klesají mírně od hodnoty 7% a není u něj tak razantní skok jako u vzorku AST3 (červená barva). Naměřené hodnoty koncentrací a vypočtené konverze NO jsou uvedeny v tabulce v příloze 9.



Obrázek 19: Závislost konverze NO na teplotě (Podmínky: AST3, 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂; 4 dny při teplotě 650°C)

Podobně jako u katalyzátoru AST3, u kterého byla změřena konverzní křivka (obrázek 14), tak i u vzorku AST3, který se nenechal 4 dny stabilizovat (obrázek 18), byla změřena konverze NO pro různé vstupní koncentrace (460 – 1840 ppm). Na obrázku 20, kde je zobrazen graf závislosti konverze NO na koncentraci NO můžeme vidět, že stabilní katalyzátor AST3 je v porovnání s katalyzátorem AST3, který nebyl analyzován po dobu 4 dnů při 650 °C, u koncentrace nad 1400 ppm konstantní. Selektivita rozkladu NO na N₂ byla při této teplotě 100%. Naměřené hodnoty jsou uvedené v tabulce, která je v příloze 10.

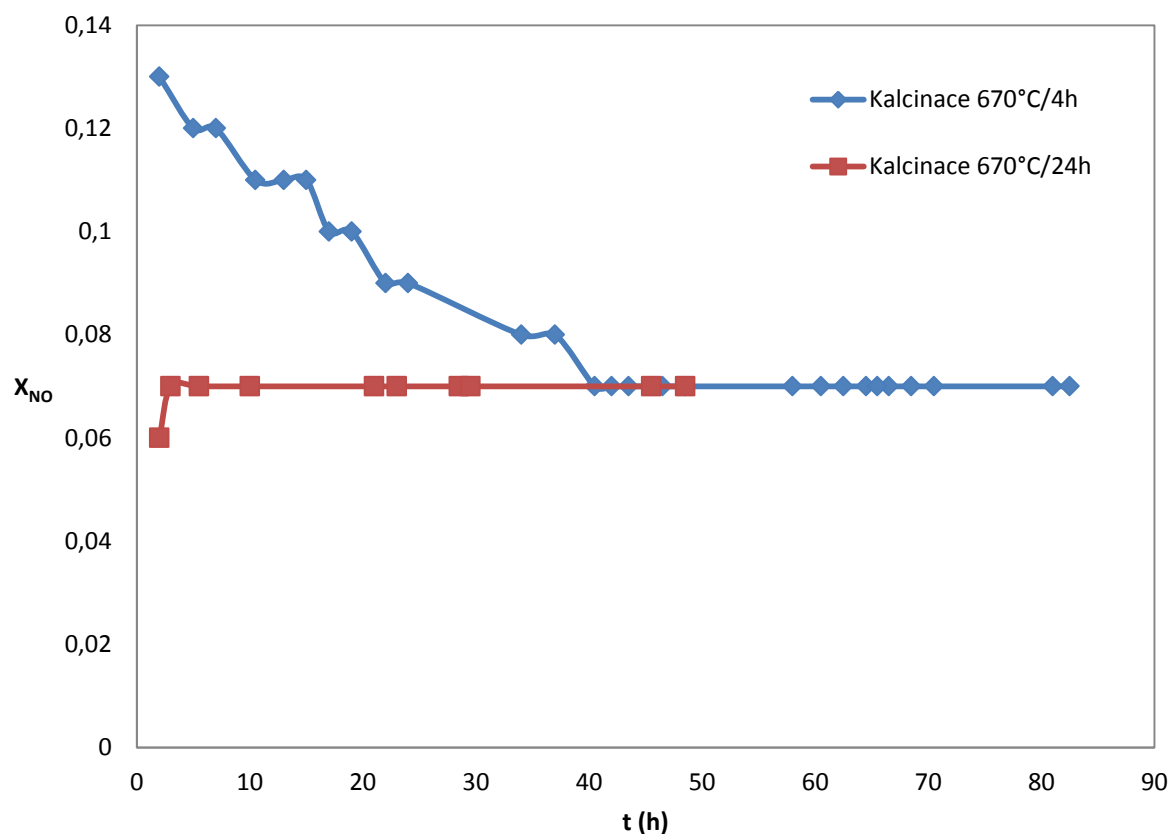


Obrázek 20: Závislost konverze NO na koncentraci NO ve vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂)

Po tomto měření se čerstvý vzorek katalyzátoru AST3 nechal zkalcinovat při 670 °C po dobu 24 hodin. Předchozí výsledné grafy se vztahovaly ke katalyzátoru AST3, který byl při teplotě 670 °C kalcinován po dobu 4 hodin.

U takto zkalcinovaného vzorku se provedlo ověření jeho stability. Na obrázku 21, kde je zobrazen graf závislosti konverze NO na čase, jde vidět, že konverze NO na kalcinovaném vzorku katalyzátoru po dobu 24 hodin se ustálila poměrně rychleji než na vzorku katalyzátoru, který se kalcinoval jen 4 hodiny.

Změna doby kalcinace byla provedena z toho důvodu, aby se vzorek katalyzátoru zaktivoval co nejdříve. Při kalcinaci na 4 hodiny při 670 °C můžeme na obrázku 18 vidět, že se stabilita vzorku AST3 projevila až po 40 hodinách. Oproti tomu vzorek katalyzátoru AST3 kalcinovaný po dobu 24 hodin při 670 °C se ustálil už za 5,5 hodiny. Pro tento vzorek, který se kalcinoval 24 hodin, se neměřila konverzní křivka, protože konverze NO dosahovala příliš nízkých hodnot, okolo 7%. Sice se tento vzorek ustálil mnohem rychleji než vzorek kalcinovaný jen 4 hodiny, ale hodnoty konverzí v ustáleném stavu byly významně nižší.



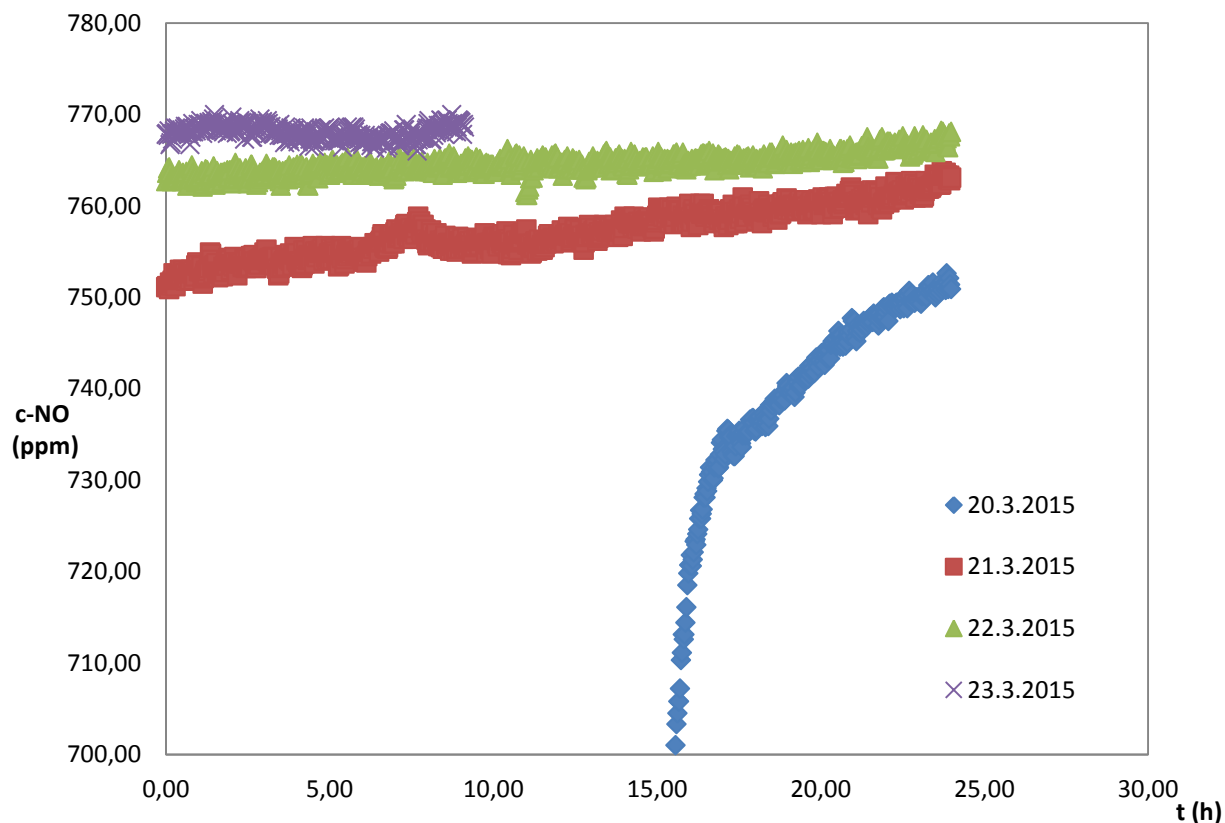
Obrázek 21: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/24hod.; 1000 ppm NO v N₂)

4.3 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST4

Vzorek katalyzátoru byl po síťování kalcinován při teplotě 670 °C po dobu 24 hodin. Katalyzátor AST4 byl podobně jako předchozí katalyzátory (AST2 – 100, AST3) testován pro katalytický rozklad NO v nerezovém průtočném trubkovém reaktoru s vnitřním průměrem 5 mm. Průtok plynu byl 50 ml/min a navážka katalyzátoru činila 0,5 g ($W/F=0,6 \text{ g.s.cm}^{-3}$).

Jakmile se reaktor upevnil do aparatury, vzorek se zaktivoval a spustila se reakce. Nejprve se změnila koncentrace NO ve vstupní směsi a po změření vstupu se začalo měřit složení reakční směs. Změřily se jen 2 hodnoty výstupní koncentrace NO. Jelikož vypočtená hodnota konverze NO dosáhla jen 9%, reakce se ukončila a provedlo se měření pro ověření stability, aby se mohlo porovnat, zda se vzorek AST4 ustálil stejně rychle jako vzorek katalyzátoru AST3, který byl kalcinován po dobu 24 hodin. Na obrázku 22 je zobrazen graf závislosti koncentrace NO na čase, kde můžeme vidět, jak se hodnota koncentrace NO ustalovala po dobu 4 dnů. Ustalování probíhalo tak dlouho z toho důvodu, že během měření docházelo k těkání alkálií, které vzorek AST4 obsahuje (Cs), k změně jeho povrchu a k změně jeho

krystalů. Tato hypotéza bude ověřena analýzou obsahu Cs a analýzou měrného povrchu vzorku po reakci a porovnáním výsledků s hodnotami obsahu Cs a měrného povrchu čerstvého vzorku. Po tomto měření se veškerá jiná měření na tomto vzorku katalyzátoru neprováděla.



Obrázek 22: Závislost koncentrace NO na čase, ověření stability u vzorku AST4 (Podmínky: AST4; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/24hod.; 1000 ppm NO v N₂)

4.4 Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100 měřený na experimentální aparatuře „Gas mix“

Vzorek katalyzátoru byl po sítování kalcinován při teplotě 670 °C po dobu 24 hodin. Katalyzátor AST2 – 100 byl testován pro katalytický rozklad NO v nerezovém průtočném trubkovém reaktoru s větším vnitřním průměrem, který činí 5,5 mm. Průtok plynu byl 280 ml/min a navážka katalyzátoru činila 2,8 g ($W/F=0,6 \text{ g.s.cm}^{-3}$). Navážka a průtok se volily tak, aby bylo dosaženo stejného zatížení jako u předchozího měření na experimentální aparatuře „Raketa“ (obrázek 7). Katalytický rozklad NO v přítomnosti katalyzátoru

AST2 – 100 se opakoval na aparatuře „Gas mix“ proto, aby se mohly výsledky porovnat s předchozím měřením na aparatuře „Raketa“.

Na obrázku 23, kde je zobrazen graf závislosti celkové konverze NO na čase, jde vidět, jak dlouho konverze klesala až na hodnotu konverze 18% a níže. U prvního dne měření se nastavil průtok na 100 ml/min pro navážku 2,8 g, aby se dosáhlo většího zatížení. Hodnota konverze dosáhla 100%, takže se průtok plynu zvýšil na 280 ml/min. Pár hodin se konverze NO pohybovala taktéž u 100%, ale pak razantně klesla na 78% a klesala dále. Analýza NO se prováděla mimo konvertor, ale jednou se nastavila analýza přes konvertor, aby se zjistilo, zda se hodnoty konverzí NO neliší. Po změření přes konvertor byla konverze NO stejná jako při měření mimo konvertor, takže se dále měřilo jen mimo konvertor.

Časová prodleva, která je zobrazena od 336 hodin do 390 hodin, je způsobena zastavením průtoku NO. Vzorkem katalyzátoru proudil jen N₂, aby nedošlo k jeho zapečení. Během této časové prodlevy se upravila experimentální aparatura tak, aby se mohla snímat homogenní oxidace NO v prázdném nerezovém trubkovém průtočném reaktoru s vnitřním průměrem 5 mm umístěném v experimentální aparatuře „Raketa“ (obrázek 7). Takto složité úpravy byly způsobené tím, že jsou tyto dvě experimentální aparatury od sebe umístěny daleko a infračervené analyzátory pro snímání NO a N₂O byly umístěny u experimentální aparatury „Gas mix“.

V prázdném nerezovém trubkovém průtočném reaktoru o vnitřním průměru 5 mm se zkoušela změřit homogenní oxidace NO (bez katalyzátoru), kdy se ke směsi 1000 ppm NO/N₂ připouštěl 5% O₂ a vznikal nám NO₂. Tímto experimentem se chtěla zjistit rovnováha a rychlost reakce. Pokud reakce (R8) probíhá ve směru produktů, je rychlejší, ale pokud reakce probíhá ve směru reaktantů, je pomalá a už není zcela jasné, kolik vzniká NO₂.



Oxid dusičitý není za zvýšených teplot stálý a rozkládá se. Rozkládá se podle rovnice (R8) na oxid dusnatý a kyslík. Rozklad začíná při teplotě 150 °C a při 620 °C je již všechn oxid dusičitý rozložen [35].

Průběh většiny reakcí se zvýšením teploty zrychluje. Oxidace NO na NO₂ se však naopak zrychluje při snížení teploty a zpomaluje při jejím zvýšení. Reakce je spojena se zmenšením objemu, takže zvýšení tlaku působí na oxidaci NO na NO₂ příznivě [35].

V praxi se zřídka dosáhne rovnovážného stavu oxidace NO na NO₂, protože tato reakce probíhá velmi pomalu. Obvykle se oxidace provádí na určitý, předem určený stupeň, neboť její rychlost určuje rychlost celého procesu [35].

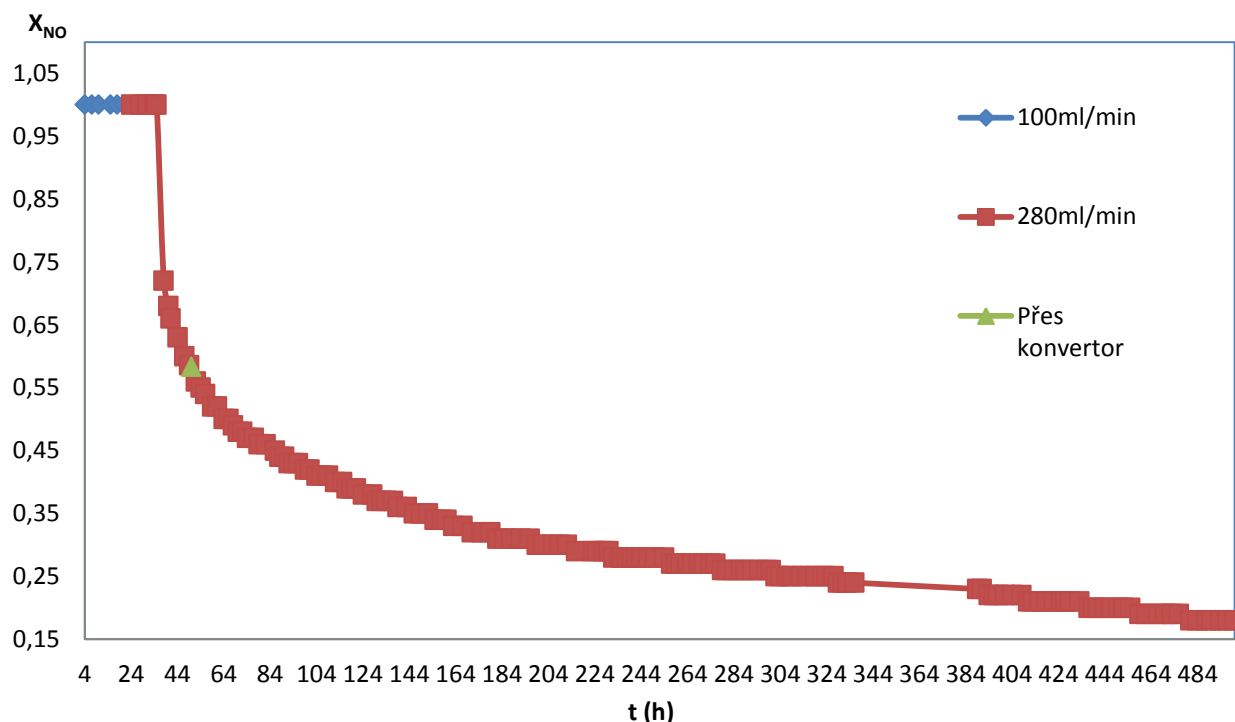
V tabulce 7 jsou naměřené hodnoty homogenní oxidace pro tři různé teploty.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty homogenní oxidace

Teplota (°C)	c_{NO} Mimo konvertor (ppm)	c_{NO_x} Přes konvertor (ppm)	Δ	c_{NO₂} (ppm)
650	583	615	32	45,5
390	546	615	69	90,0
25	587	615	28	36,4

Po tomto měření se experimentální aparatura „Gas mix“ upravila tak, aby se mohlo pokračovat ve snímání katalytického rozkladu NO v přítomnosti katalyzátoru AST2 – 100. Konverze stále klesala a koncentrace NO stále rostla, ale jakmile se konverze NO dostala na hodnotu 18%, která byla nižší než na předchozí experimentální aparatuře „Raketa“, kde konverze katalytického rozkladu dosáhla 22%, snímání katalytického rozkladu NO se po 21 dnech zastavilo a reakce byla ukončena. Vzorek katalyzátoru AST2 – 100 se opatrně vysypal z reaktoru a poslal se na analýzu alkálií do Prahy.

Závěrem tohoto měření lze říct, že se předešlý katalytický rozklad na experimentální aparatuře „Raketa“ jevil jako stabilní, a tím pádem se reakce ukončila při konverzi 22%. Na experimentální aparatuře „Gas mix“ se však ukázalo, že se vzorek katalyzátoru jeví jako nestabilní a po ještě delší době měření než 21 dní by konverze klesla až na nulu.



Obrázek 23: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST2-100; 2,8 g; 280ml/min; 650°C; 670°C/24hodin; 1000 ppm NO v N₂)

4.5 Charakterizace katalyzátorů

4.5.1 Rentgenová difrakční analýza

Metodou práškové rentgenové difrakční analýzy bylo stanoveno fázové složení práškových vzorků katalyzátorů. Rentgenovou difrakční analýzou byly analyzovány vzorky:

1. AST2 – 100, kalcinované zrno (670 °C/24 hodin)
2. AST3, deaktivovaný vzorek (670 °C/4 hodiny)
3. AST3, kalcinované zrno (670 °C/4 hodiny)
4. AST3, kalcinované zrno (670 °C/24 hodin)
5. AST4, kalcinované zrno (670 °C/4 hodiny)

Fázová složení byla vyhodnocena pomocí databáze PDF 2 Release 2004. Velikost krystalů byla vypočítána podle píku Co₃O₄ (311) použitím Scherrerova vzorce. Jako standard byl použit LaB₆.

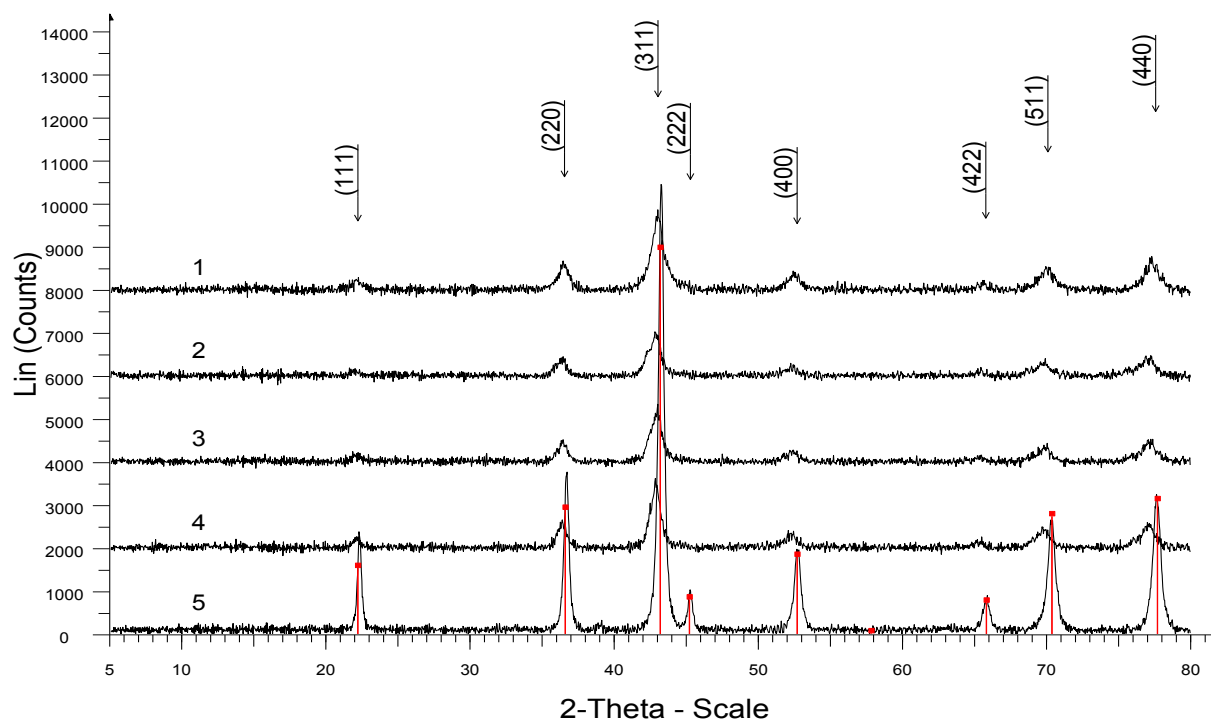
Na obrázku 24 je zobrazen difraktogram, kde fázová složení všech vzorků bylo stejné, lišila se jen velikost krystalitů. Čím užší a ostřejší byly píky, tím byl vzorek více krystalický a měl tím pádem i menší povrch. Z difraktogramu bylo zjištěno, že práškové vzorky katalyzátorů

obsahovaly spinel Co_3O_4 (311). Čím výraznější byly charakteristické píky Co_3O_4 spinelu, tím více spinelu tyto vzorky obsahovaly.

V tabulce 8 jsou uvedeny vypočtené velikosti krystalů jednotlivých vzorků a dále tam jsou uvedeny mezivrstevné vzdálenosti sousedních atomových rovin d a mřížkové parametry a . U velikosti krystalů se výrazně liší vzorek č. 5, kde je jeho velikost oproti ostatním dvojnásobná, protože právě tento vzorek obsahuje spinel Co_3O_4 .

Tabulka 8: Vypočtené hodnoty velikosti krystalů, mezivrstevné vzdál. sousedních atomových rovin a mřížkové parametry

Vzorky	L_c (nm)	d_{311} (nm)	a (nm)
1	12.8	0.2440	0,8093
2	10.8	0.2452	0,8132
3	13.7	0.2444	0,8106
4	15.6	0.2448	0,8119
5	28.0	0.2428	0,8053



Obrázek 24: Difraktogram rentgenové difrakční analýzy pro práškové vzorky katalyzátorů

4.5.2 Stanovení specifického povrchu katalyzátorů

Analýza specifického povrchu vzorků práškových katalyzátorů (AST2 -100, AST3) byla stanovena pomocí adsorpčně – desorpční izotermy dusíku při teplotě 86 K (-187 °C). Výsledky pro jednotlivé práškové vzorky jsou uvedeny v tabulce 9. Z naměřených hodnot, které jsou porovnány s hodnotami specifického povrchu u vzorků, které byly kalcinovány při 450 °C, můžeme vidět, jak se hodnoty specifického povrchu zmenšily. Z časových důvodů nebyla analýza provedena pro stejný počet vzorků jako u rentgenové difrakční analýzy

Tabulka 9: Naměřené hodnoty specifického povrchu BET

Katalyzátor	Specifický povrch BET (m².g⁻¹) (kalcinováno při 450 °C)	Specifický povrch BET (m².g⁻¹) (kalcinováno při 670 °C)
AST2 – 100 Čerstvý (670 °C/4h)	93	62,7
AST3 Použitý (670 °C/4h)	58	40,3
AST3 Čerstvý (670 °C/4h)	68	44,3
AST3 Čerstvý (670 °C/24h)	-	40,8

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo na základě provedených laboratorních experimentů katalytického rozkladu NO zjistit aktivitu, selektivitu a stabilitu kobaltových směsných oxidů s obsahem alkalických promotorů K/Co₄MnAlO_x (AST2 – 100), Cs/ Co₄MnAlO_x (AST3) a Cs/Co₃O₄ (AST4).

Pro charakterizaci vybraných vzorků byly použity dvě metody. Metodou práškové rentgenové difrakční analýzy bylo stanoveno fázové složení katalyzátorů. Ve všech vzorcích byla identifikována struktura spinelu, ale lišily se velikosti krystalitů. Stanovením specifického povrchu katalyzátorů bylo zjištěno, že u vybraných vzorků katalyzátorů byly hodnoty specifického povrchu menší než hodnoty specifických povrchů u vzorků, které byly kalcinovány při 450 °C.

Katalytický rozklad NO v inertním plynu byl studován v kinetické oblasti v rozmezí teplot 560 až 300 °C při zatížení 0,6 g.s.cm⁻³ a koncentraci 1000 ppm NO. V jednom případě, u katalyzátoru AST2 – 100, byla použita vstupní reakční směs o složení 1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂.

Bylo zjištěno, že při katalytickém rozkladu NO v inertu dosáhla konverze NO na katalyzátoru AST2 – 100 hodnoty 22% při 650 °C, při dlouhodobém testu byl zjištěn pokles konverze až k nule. Při katalytickém rozkladu NO v přítomnosti N₂O dosáhla konverze obou plynů NO a N₂O hodnoty 15% při teplotě 380 °C. Porovnala – li se konverze NO v přítomnosti N₂O a bez přítomnosti N₂O, bylo zjištěno, že se konverze NO v přítomnosti N₂O snížila. Pozitivním zjištěním je, že selektivita rozkladu NO na N₂ byla 100% v rozmezí teplot 650 až 540 °C. Od 540 °C začal pak vznikat NO₂ a selektivita rozkladu NO na N₂ klesala. Zda se rozkládalo NO na N₂O nebylo potvrzeno, ale konverze N₂O byla 100% v rozmezí teplot 650 až 480 °C. Koncentrace NO₂ vznikajícího od 540 °C rostla s klesající teplotou a dosáhla maximální hodnoty 96 ppm v rozmezí teplot 360 až 390 °C.

Při katalytickém rozkladu NO v inertu dosáhla konverze NO na katalyzátoru AST3 maximální hodnoty 16% při teplotě 650 °C a pak prudce klesala. Selektivita rozkladu NO na N₂ byla 100% v rozmezí teplot 650 až 550 °C, kdy nedocházelo ke vzniku NO ani NO₂. U katalyzátoru AST4 dosáhla konverze hodnoty 9% při 650 °C a pak prudce klesala stejně jako u katalyzátoru AST3.

Pořadí dosažených konverzí NO při teplotě 650 °C bylo následující: 22% (AST2 – 100) > 16% (AST3) > 9% (AST4). Pravděpodobnou příčinou prudkého poklesu konverzí NO

v přítomnosti všech tří sledovaných katalyzátorů může být nestabilita chemického složení a textury katalyzátorů způsobená těkáním alkálií a změnou specifického povrchu katalyzátoru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Oxid dusnatý. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusnat%C3%BD
- [2] Oxidy dusíku [online]. [cit. 2015-03-06]. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [3] LEE, S., K. PARK, J. PARK a B. KIM. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame*, 2005, no. 141, pp. 200-203.
- [4] SCHNELLE, K. B., Jr. BROWN a A. CHARLES. *Air pollution control technology handbook*. Florida: CRC Press LLC, 2001. 408 p. ISBN 0-8493-9588-7
- [5] MICHALÁKOVÁ, Š. *Kinetika katalytického rozkladu oxidu dusného*. Ostrava, 2009. Diplomová práce, FMFI, VŠB-TU Ostrava.
- [6] Oxid dusičitý. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusi%C4%8Dit%C3%BD
- [7] Oxid dusný. [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/76>
- [8] Oxidy dusíku. [online]. [cit. 2015-04-23]. Dostupné z: <http://arnika.org/oxidy-dusiku>
- [9] GARIN, F., T. YAMABE, T. KAKUMOTO, O. OKADA, H. ISHIKAWA, Y. NAKAMURA, H. KIMURA a I. YASUDA. Mechanism of NO_x decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2001, vol. 222, 1-2, s. 183-219.
- [10] SOBALÍK, Z., B. WICHTERLOVÁ, P. SAZAMA a K. SVOBODA. Vývoj katalyzátorů pro selektivní katalytickou redukci NO_x amoniakem a rozklad N₂O – zkušenosti s přenosem výsledků základního výzkumu do průmyslové realizace. *Chemické listy 104*, 2010, str. 556 – 559
- [11] OBALOVÁ, L. *Materiály na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N₂O*. Ostrava 2008, FMFI, VŠB-TU Ostrava.

- [12] LEE, S., K. PARK, J. PARK a B. KIM. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame*, 2005, no. 141, pp. 200-203.
- [13] SCR. [online]. [cit. 2015-04-04]. Dostupné z:
http://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [14] IMANAKA, N. a T. MASUI. Advances in direct NO_x decomposition catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2012, 431-432, s. 1-8.
- [15] ČAPEK, L. a B. WICHTERLOVÁ. Selektivní katalytická redukce NO_x uhlovodíky v oxidační atmosféře na zeolitových katalyzátorech. *Chemické listy* 97, 2003, str. 1007-1015.
- [16] YOKOMICHI, Y., T. YAMABE, T. KAKUMOTO, O. OKADA, H. ISHIKAWA, Y. NAKAMURA, H. KIMURA a I. YASUDA. Theoretical and experimental study on metal-loaded zeolite catalysts for direct NO_x decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000, vol. 28, issue 1, s. 1-12.
- [17] CHENG, J., X. WANG, CH. MA a Z. HAO. Novel Co-Mg- Al-Ti-O catalyst derived from hydrotalcite-like compound for NO storage/decomposition. *Journal of Environmental Sciences*. 2012, vol. 24, issue 3.
- [18] HANEDA, M., Y. KINTAICHI, N. BION a H.HAMADA. Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, vol. 46, issue 3, s. 473-482.
- [19] HAMADA, H., Y. KINTAICHI, M. SASAKI a T. ITO. *Chemical Letter*. 1990, vol. 1069.
- [20] PARK, P. W., J. K. KIL, H. H. KUNG a M. C. KUNG. NO decomposition over sodium-promoted cobalt oxide. *Catalysis Today*. 1998, vol. 42, 1-2, s. 51-60.
- [21] YAO, Z., A. ZHU, J. CHEN, X. WANG, C. T. AU a CH. SHI. Synthesis, characterization and activity of alumina-supported cobalt nitride for NO decomposition. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007, vol. 180, issue 9, s. 2635-2640.

- [22] DOI, Y., M. HANEDA a M. OZAWA. Direct decomposition of NO on Ba catalysts supported on rare earth oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014, 383-384, s. 70-76.
- [23] IWAKUNI, H., Y. SHINMYOU, H. YANO, H. MATSUMOTO a T. ISHIHARA. Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ on BaMnO₃-based perovskite oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, vol. 74, 3-4, s. 299-306.
- [24] SASAKI, M., H. HAMADA, Y. KINTAICHI a T. ITO. Application of a neural network to the analysis of catalytic reactions Analysis of NO decomposition over Cu/ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 1995, vol. 132, issue 2, s. 261-270.
- [25] OLIVEIRA, A. M., L. E. CRIZEL, R. S. SILVEIRA, S. B. C. PERGHER a I. M. BAIBICH. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts. *Catalysis Communications*. 2007, vol. 8, issue 8, s. 1293-1297.
- [26] CHENG, J., X. WANG, J. YU, Z. HAO a Z. P. XU. Sulfur-Resistant NO Decomposition Catalysts Derived from Co–Ca/Ti–Al Hydrotalcite-like Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, issue 14, s. 6651-6660.
- [27] ARYAFAR, M. a F. ZAERA. *Journal Catalysys* 175. 1998, p. 316.
- [28] AMIRNAZMI, J. E. BENSON a M. BOUDART. *Journal Catalysis* 30. 1973, p. 55.
- [29] BUSCA, G., M. A. LARRUBIA, L. ARRIGHI, G. RAMIS, H. ISHIKAWA, Y. NAKAMURA, H. KIMURA a I. YASUDA. Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today*. 2005, 107-108, 1-2, s. 139-148.
- [30] SCHNEIDER, S., D. BAZIN, F. GARIN, G. MAIRE, M. CAPALLE, G. MEUNIER a R. NOIROT. *Applied Catalysis A: General*. 189. 1999, p. 139.
- [31] LOOF, P., B. STENBOM, H. NORDEN a B. KASEMO. *Journal Catalysis* 144. 1993, p. 60.
- [32] CHROMČÁKOVÁ, Ž. *Katalyzátory s nízkým obsahem aktivních složek*, Ostrava, 2012. Diplomová práce, FMFI, VŠB – TU Ostrava

- [33] KOUBEK, J. *Katalýza – 7. Charakterizace katalyzátorů*. Vysoká škola chemicko – technologická, Ústav organické technologie, Praha, 1995
- [34] KOUBEK, J., M. KRAUS a P. SCHNEIDER. *Technická katalýza 1.díl*; VŠCHT v Praze, 1990.
- [35] KARGIN, S, S PETUNOV a I MITROPOL'SKIJ. *Výroba kyseliny dusičné*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1953, 278 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

symbol	jednotka	význam
ΔH_{298}^0	(J.mol ⁻¹)	změna standardní reakční enthalpie
X_A	(%)	konverze NO
c_{A0}	(ppm)	molární zlomek NO na vstupu do reaktoru
c_A	(ppm)	molární zlomek NO na výstupu z reaktoru
c_B	(ppm)	molární zlomek NO ₂ na výstupu z reaktoru
$c_{A,pres}$	(ppm)	molární zlomek NO na výstupu z reaktoru přes konvertor
$c_{A,mimo}$	(ppm)	molární zlomek NO na výstupu z reaktoru mimo konvertor
$\eta_{konvertor}$	(-)	účinnost konvertoru
X_{NO_2}	(%)	konverze NO ₂
X_{N_2}	(%)	konverze N ₂
X_{N_2O}	(%)	konverze N ₂ O
c_{C0}	(ppm)	molární zlomek N ₂ O na vstupu do reaktoru
c_C	(ppm)	molární zlomek N ₂ O na výstupu z reaktoru
zkratka		význam
SCR		selektivní katalytická redukce
NSCR		neselektivní katalytická redukce
TWC		třícestný katalyzátor
W/F	(g.s.cm ⁻³)	zatížení (prostorová rychlost)
F	(cm ³ .s ⁻¹)	tok plynu
W	(g)	navážka katalyzátoru

S_{N_2}

selektivita rozkladu NO na N_2

X_{N_2}

konverze žádaného produktu, v našem případě N_2

$\sum X_{NO_x}$

součet konverzí všech vzniklých látek, NO_x

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma výroby kyseliny dusičné [11]	17
Obrázek 2: Rozdělení zdrojů NO_x [12]	18
Obrázek 3: Princip metody selektivní katalytické redukce NO_x [13]	19
Obrázek 4: Schématické znázornění vazby NO s kovem [9]	27
Obrázek 5: Schéma rozkladu NO_x na oxidických katalyzátorech [26]	28
Obrázek 6: Teoretická rovnovážná koncentrace NO a NO_2 , $\text{NO} + \text{NO}_2 = 300$ ppm ve vzduchu [29]	30
Obrázek 7: Schéma experimentální aparatury „Raketa“	35
Obrázek 8: Nerezový trubkový průtočný reaktor	36
Obrázek 9: Schéma experimentální aparatury "Gas mix"	38
Obrázek 10: Celkový pohled na nerezový průtočný trubkový reaktor (průměr 5,5 mm) s předehřevem	39
Obrázek 11: Zjištění účinnosti konvertoru (Teso) NO_2/NO	42
Obrázek 12: Závislost konverze NO na teplotě v porovnání s konverzí NO na N_2 (Podmínky: AST2 – 100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hod; 1000 ppm NO v N_2)	45
Obrázek 13: Závislost konverze NO a N_2O na teplotě (Podmínky: AST2 – 100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO a 1000 ppm N_2O v N_2)	46
Obrázek 14: Závislost konverze NO v přítomnosti N_2O a bez přítomnosti N_2O (Podmínky: AST2-100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hodiny; 1000 ppm NO a 1000 ppm N_2O v N_2)	46
Obrázek 15: Závislost koncentrace NO_x na teplotě (AST2 – 100; 0,3g; 30ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO a 1000 ppm N_2O v N_2)	47
Obrázek 16: Závislost konverze NO na teplotě (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2) v porovnání s katalyzátorem AST2 - 100	48
Obrázek 17: Závislost konverze NO na koncentraci NO ve vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/4hod)	49
Obrázek 18: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2)	50
Obrázek 19: Závislost konverze NO na teplotě (Podmínky: AST3, 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2 ; 4 dny při teplotě 650°C)	51
Obrázek 20: Závislost konverze NO na koncentraci NO ve vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 670°C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2)	52
Obrázek 21: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST3; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/24hod.; 1000 ppm NO v N_2)	53
Obrázek 22: Závislost koncentrace NO na čase, ověření stability u vzorku AST4 (Podmínky: AST4; 0,5g; 50ml/min; 650°C; 670°C/24hod.; 1000 ppm NO v N_2)	54
Obrázek 23: Závislost konverze NO na čase (Podmínky: AST2-100; 2,8 g; 280ml/min; 650°C; 670°C/24hod.; 1000 ppm NO v N_2)	57
Obrázek 24: Difraktogram rentgenové difrakční analýzy pro práškové vzorky katalyzátorů	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Shrnutí nejlepších publikovaných výsledků katalytického rozkladu NO	25
Tabulka 2: Složení vstupních směsí při experimentech katalytického rozkladu NO publikovaných v literatuře	26
Tabulka 3: Množství jednotlivých frakcí skla pro plnění reaktoru o průměru 5 mm.....	36
Tabulka 4: Podmínky měření pro experimentální aparaturu "Raketa"	37
Tabulka 5: Podmínky měření pro experimentální aparaturu "Gas mix"	39
Tabulka 6: Shrnuté podmínky experimentů katalytického rozkladu NO	40
Tabulka 7: Naměřené hodnoty homogenní oxidace	56
Tabulka 8: Vypočtené hodnoty velikosti krystalů, mezirovinné vzdál. sousedních atomových rovin a mřížkové parametry	58
Tabulka 9: Naměřené hodnoty specifického povrchu BET.....	59

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1:** Fotografie experimentální aparatury „Raketa“
- Příloha 2:** Výpočet navážky NaNO_3 pro přípravu vzorku metodou pore filling
- Příloha 3:** Fotografie druhé experimentální aparatury „GAS mix“
- Příloha 4:** Vzorek AST2 – 100 před úpravou a po úpravě
- Příloha 5:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST2-100; 0,3 g; 30 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO v N_2)
- Příloha 6:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST2-100; 0,3 g; 30 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO a 1000 ppm N_2O v N_2)
- Příloha 7:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO v N_2)
- Příloha 8:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro různé koncentrace vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2)
- Příloha 9:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro vzorek, který se nechal 4 dny při 650 °C (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2)
- Příloha 10:** Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro různé koncentrace vstupní směsi u vzorku, který se nechal 4 dny při 650 °C (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N_2)

Příloha 1: Fotografie experimentální aparatury „Raketa“



Příloha 2: Výpočet navážky NaNO_3 pro impregnaci vzorku $\text{Co}_4\text{MnAl/CO}_3^-$ metodou pore filling:

a) Pro 2 hmot. % Na:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g Na} \dots\dots\dots 98 \text{ g oxidu} \\ \underline{x \text{ g Na} \dots\dots\dots 2 \text{ g oxidu}} \end{array}$$

$$x = \frac{2 \text{ g} \cdot 2 \text{ g}}{98 \text{ g}}$$

$$x = 0,0408 \text{ g Na}$$

- sodík byl ve formě NaNO_3 , proto byl přepočítán:

$$\begin{array}{l} 23 \text{ g.mol}^{-1} \text{ Na} \dots\dots\dots 85 \text{ g.mol}^{-1} \text{ NaNO}_3 \\ \underline{0,0408 \text{ g Na} \dots\dots\dots x \text{ g NaNO}_3} \end{array}$$

$$x = \frac{85 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 0,0408 \text{ g}}{23 \text{ g.mol}^{-1}}$$

$$x = 0,1508 \text{ g NaNO}_3$$

b) Pro 4 hmot. %:

$$\begin{array}{l} 4 \text{ g Na} \dots\dots\dots 96 \text{ g oxidu} \\ \underline{x \text{ g Na} \dots\dots\dots 2 \text{ g oxidu}} \end{array}$$

$$x = \frac{4 \text{ g} \cdot 2 \text{ g}}{96 \text{ g}}$$

$$x = 0,0833 \text{ g Na}$$

$$\begin{array}{l} 23 \text{ g.mol}^{-1} \text{ Na} \dots\dots\dots 85 \text{ g.mol}^{-1} \text{ NaNO}_3 \\ \underline{0,0833 \text{ g Na} \dots\dots\dots x \text{ g NaNO}_3} \end{array}$$

$$x = \frac{85 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 0,0833 \text{ g}}{23 \text{ g.mol}^{-1}}$$

$$x = 0,3078 \text{ g NaNO}_3$$

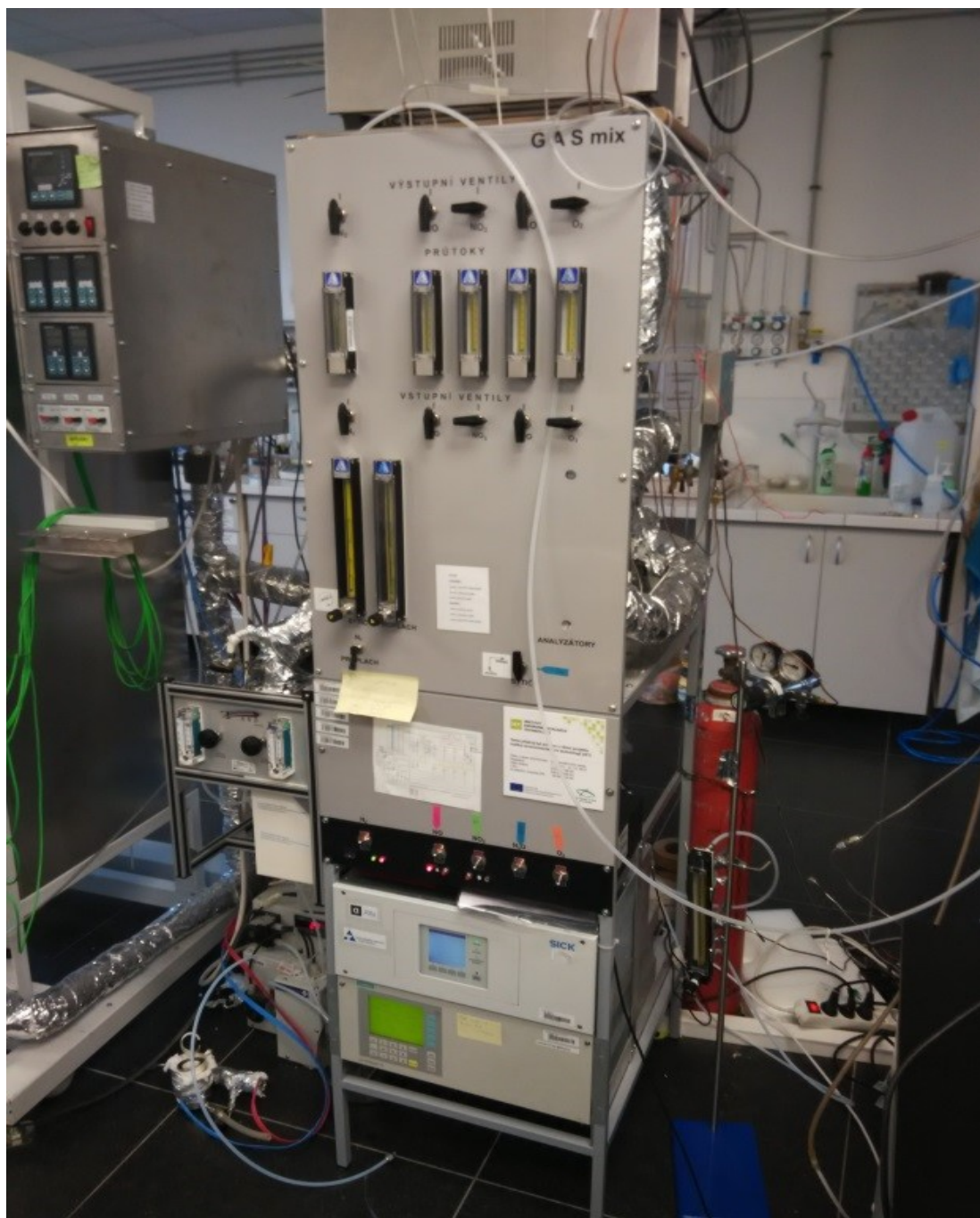
c) Výpočet objemu demineralizované vody pro naředění NaNO_3 :

$$\begin{array}{l} 0,44 \text{ ml} \dots\dots\dots 0,2 \text{ g oxidu} \\ \underline{x \text{ ml} \dots\dots\dots 2 \text{ g oxidu}} \end{array}$$

$$x = \frac{0,44 \text{ ml} \cdot 2 \text{ g}}{0,2 \text{ g}}$$

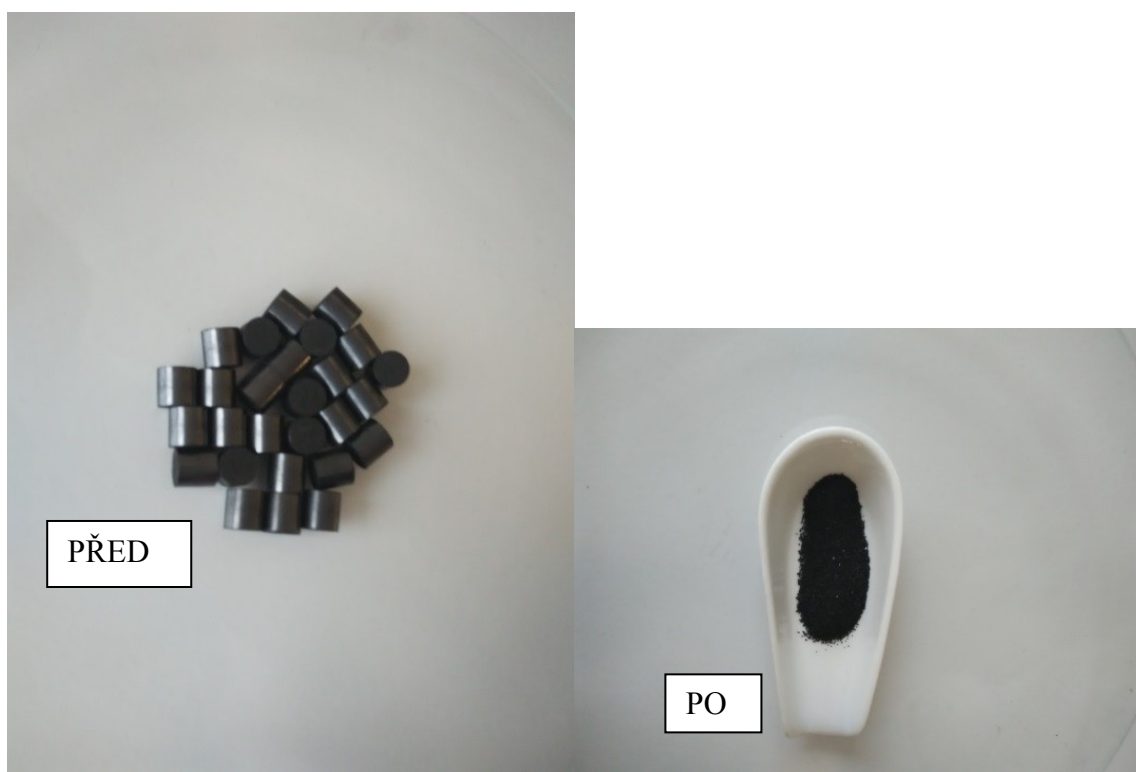
$$x = 4,4 \text{ ml}$$

Příloha 3: Fotografie experimentální aparatury „GAS mix“





Příloha 4: Vzorek AST2 – 100 před úpravou a po úpravě



Příloha 5: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST2-100; 0,3 g; 30 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO v N₂)

Teplota (°C)	NO Mimo konvertor (ppm)	NO_x Přes konvertor (ppm)	NO₂ (přepočteno přes účinnost konv.)	Konverze NO (-)
	Výstup	Výstup		
650	672	666	0	0,22
630	704	700	0	0,18
310	737	732	0	0,14
590	765	760	0	0,11
570	794	788	0	0,07
550	814	806	0	0,05
530	829	825	0	0,03
Vstup prům.	858	0		

Příloha 6: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST2-100; 0,3 g; 30 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO a 1000 ppm N₂O v N₂)

Teplota (°C)	NO Mimo konvertor (ppm)	NO _x Přes konvertor (ppm)	N ₂ O Mimo konvertor (ppm)	N ₂ O Přes konvertor (ppm)	NO ₂ (přepočteno přes účinnost konver.)	Konverze NO (-)	Konverze N ₂ O (-)	Konverze NO na N ₂ (-)
	Výstup	Výstup	Výstup	Výstup				
650	790	787	0	0	0	0,13	1	0,13
630	813	810	0	0	0	0,10	1	0,11
610	834	837	0	0	4	0,08	1	0,08
590	839	843	0	0	5	0,07	1	0,07
570	851	849	0	0	0	0,06	1	0,06
540	853	859	0	0	8	0,06	1	0,05
510	853	861	0	0	10	0,06	1	0,05
480	845	871	0	0	34	0,07	1	0,04
450	819	867	56	58	62	0,10	0,94	0,04
420	804	867	387	398	82	0,11	0,59	0,04
390	783	857	756	764	96	0,14	0,2	0,05
360	772	846	893	904	96	0,15	0,05	0,07
330	794	858	943	937	83	0,12	0	0,05
300	821	863	913	936	55	0,09	0,03	0,05
Vstup prům.	892	0	941	0				

Příloha 7: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 670 °C/4h; 1000 ppm NO v N₂)

Teplota (°C)	NO Mimo konvertor (ppm)	NO_x Přes konvertor (ppm)	NO₂ (přepočteno přes účinnost konver.)	Konverze NO (-)
	Výstup	Výstup		
650	702	701	0	0,16
630	784	782	0	0,06
610	795	792	0	0,05
590	800	803	0	0,04
570	812	807	0	0,03
550	821	820	0	0,02
Vstup prům.	837	0		

Příloha 8: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro různé koncentrace vstupní směsi (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂)

Teplota (°C)	Vstup NO (ppm)	c-NO (ppm)	Konverze NO (-)
650	994	907	0,09
650	841	775	0,08
650	656	608	0,07
650	497	465	0,06

Příloha 9: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro vzorek, který se nechal 4 dny při 650 °C (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂)

Teplota (°C)	NO Mimo konvertor (ppm)	Konverze NO (-)
	Výstup	
650	775	0,07
630	787	0,06
610	793	0,05
590	803	0,04
Vstup	834	

Příloha 10: Naměřené hodnoty při katalytickém rozkladu NO pro různé koncentrace vstupní směsi u vzorku, který se nechal 4 dny při 650 °C (Podmínky: AST3; 0,5 g; 50 ml/min; 650 °C; 670 °C/4hod.; 1000 ppm NO v N₂)

Teplota (°C)	Vstup NO (ppm)	c-NO (ppm)	Konverze NO (-)
650	2028	1845	0,09
650	1637	1491	0,09
650	1317	1215	0,08
650	1148	1058	0,08
650	987	917	0,07
650	834	779	0,07
650	486	464	0,05